高分子科学前沿与进展 II

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

(O-3359.0101)

科学出版社·化学化工分社
电　话：010-64001053
E-mail: zhouqiaolong@mail.sciencep.com

图书分类建议：化学/高分子化学与物理
材料科学/高分子材料



高分子科学前沿与进展 II

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

北京

内 容 简 介

本书是《高分子科学前沿与进展》系列之二。由国家自然科学基金委员会化学科学部组织活跃在高分子科学相关研究领域的几十位学者共同撰写而成。本书对高分子科学近期的前沿方向与进展进行了全方位的介绍，其特点是全面、新颖，反映了高分子科学研究的主流和发展趋势。全书共分七篇，分别讨论高分子合成化学、高分子物理与高分子物理化学、光电功能高分子、生物高分子与医用高分子、超分子组装与超分子聚合物、高分子微/纳米结构以及综合等。

本书适合从事高分子科学相关领域的科研与技术人员阅读，也可作为高分子领域研究生的教学参考书，还可作为化学与材料科学及相关领域的研究与技术开发人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

高分子科学前沿与进展Ⅱ/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，2009

ISBN 978-7-03-023197-0

Ⅰ. 高… Ⅱ. ①国… ②董… Ⅲ. 高分子化学 Ⅳ. O63-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 160497 号

责任编辑：吴伶伶 周巧龙/责任校对：钟 洋

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

北京佳信达艺术印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2009 年 1 月第 一 版 开本：B5(720×1000)

2009 年 1 月第一次印刷 印张：45 1/4

印数：1—2 000 字数：887 000

定价：136.00 元

如有印装质量问题，我社负责调换

前　言

组织科学家探讨与交流学科前沿，是国家自然科学基金管理工作的组成部分；对于科学与技术研究人员来说，参与本身就属于研究工作不可缺少的部分。

近年来，我国高分子科学领域呈现出如下特点：一大批青年学者加入到研究队伍中，开始独立从事学术研究；在整体上基本完成代际交替，基础研究队伍及研究生规模有很大扩充；一批教育部等省部级高分子领域重点实验室完成建设；一批高水平的专著出版；一批中青年学者在国际学术界崭露头角，他们带领的研究小组具有持续创新能力。

当代学科的发展是处于不断更新之中，这种更新包括研究人员和研究领域的转换。国内高分子学科的发展能否跟上国际高分子科学结构的转变将在很大程度上影响国内学科发展，如果国内学者知识结构的更新速度慢于学科发展速度的话，将很难使我国高分子科学快速进步。

以《高分子科学前沿与进展》为书名不定期出版的系列书是国家自然科学基金委员会化学科学部结合学科发展战略研讨会、学科前沿研讨会与国家自然科学基金管理中注意到的高分子研究进展与前沿方向，约请一批活跃在学科前沿的学者撰写的综述，介绍或评述一些重要领域的进展，这样可以及时反映整个学科的发展态势，使读者及时了解学科前沿及其变化与走向，拓展思路、开阔眼界，以便产生更多的交叉与合作研究，从而使我国高分子研究不落后于国际主流与前沿方向，推动我国高分子科学与技术的发展。此系列书的每一卷不可能包括高分子的所有重要领域。其主要特点是比专著面世快、涉及领域新。虽然第一本书是在 2006 年 10 月出版，但是鉴于学科发展速度很快，加之许多重要领域并未在第一本书中涉及，因此现在组织活跃在高分子研究领域的几十位学者编写了第二本。

本书是《高分子科学前沿与进展》系列之二。共包括以下七篇：第一篇高分子合成化学；第二篇高分子物理与高分子物理化学；第三篇光电功能高分子；第四篇生物高分子与医用高分子；第五篇超分子组装与超分子聚合物；第六篇高分子微/纳米结构；第七篇综合。共计 46 篇综述文章。这些综述分为如下几类：第一类介绍国际上刚刚起步、国内尚未开展相关研究的领域，读者可以系统了解到这些领域的最新进展，如聚合反应部分，由于过去可控聚合基本上都是加聚反应，对可控缩聚反应的研究最近才开始有一些重要进展，陈永明撰写了此领域的进展评述；张清教授详细介绍了“点击”化学，让我们看到了最近非常热门的合成方法研究进展；闫寿科撰写的以三维电子显微镜研究高分子三维立体结构重构、章明秋介绍的荧光光谱法用于生物大分子识别和董建华有关高通量筛选技术在高分子合成中的应用

的综述也属于这一类。第二类主要总结作者所在研究组的系统研究进展，同时反映该领域国际动态；第三类结合作者研究小组的部分工作，系统总结评述国际上的研究进展。参加撰写的作者在相关领域都开展了长期研究并且卓有建树。

本书的许多作者是刚回国工作不久的青年学者，他们介绍的多是国内过去开展研究较少而近年刚开始进行研究的领域。

参加编写的各位作者都是在繁忙之中撰写的书稿，在书稿收集整理过程中东华大学肖茹副教授付出了辛劳，在此一并表示衷心感谢！

董建华

2008 年 8 月

目　　录

前言

第一篇　高分子合成化学

可控缩合聚合反应的研究进展…… 熊兴泉　陈永明(3)
用石英晶体微天平和椭圆偏振仪研究表面引发聚合反应 … 何建安　马宏伟(19)
点击化学在高分子科学中的应用 …… 张　清(24)
γ射线引发活性自由基聚合的研究进展 …… 白如科　蒿学平(40)
有机催化剂法受控合成生物降解聚合物 …… 李　弘(54)
聚合物表面新型光化学反应及用途 …… 杨万泰(70)
高通量筛选技术与高分子合成化学 …… 董建华(83)
超临界流体 CO_2 中聚合物的合成与改性研究进展 …… 刘节华　韩布兴(88)
基于生物分子的化学合成:从纳米结构构筑到有机分子反应 ……
…… 洪　敏　朱　进(115)

第二篇　高分子物理与高分子物理化学

软凝聚态物质中的形态生成和选择…… 邱　枫(137)
高分子溶液喷墨打印中的基本物理问题…… 丁　艳　邢汝博　韩艳春(141)
聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料在剪切作用下的形态发展与结构变化 ……
…… 傅　强　王　柯(150)
高分子-锂藻土纳米复合水凝胶的研究 …… 胡小波　熊丽君　董　真(165)
显微学最新进展——三维结构重构技术…… 闫寿科(178)
嵌段聚合物超分子组装动力学过程研究进展 ……
…… 刘世勇　诸致远　王　颉　张琰焱(184)
梯度共聚物的相行为…… 张良顺　林嘉平　王立权(199)
嵌段聚合物受限结晶研究进展…… 张凤波　于佩潜　谢续明(207)

第三篇　光电功能高分子

导电高分子及其在几种有机器件中的应用…… 石高全(217)
白光高分子材料与器件研究进展…… 郭　鑫　王利祥(241)
功能化树枝状分子在有机光电显示器件中的应用…… 丁军桥　王利祥(255)
双亲性偶氮聚合物自组装和光响应性研究进展…… 王晓工(269)
聚合物太阳能电池有序体异质结界面…… 王汉夫　韩艳春(280)
有机及高分子磁性材料研究进展…… 孙维林　王金强(291)
近红外光电功能高分子…… 郑　佳　乔文强　关　妍　郑宜君　宛新华(301)
含苯并噻(硒)二唑单元的 π-共轭聚合物光电材料的研究新进展 ……
…… 许二建　房　强(317)

第四篇　生物高分子与医用高分子

蛋白质作为模板的分子印迹聚合物…… 宓怀凤(333)
响应性聚电解质微胶囊…… 仝维鋆　高长有(361)
仿细胞膜结构聚合物的研究进展…… 宫永宽(377)
核酸大分子的单分子行为:力学性质及分子图像 …… 崔树勋(383)
表面自组装/预吸附法改善材料表面生物相容性的研究进展……
…… 陈晓农　陶　蕊　杨亚栩(392)
高分子材料表面肝素化的研究进展…… 刘小莉　陈　红(405)
荧光光谱法在生物大分子识别中的应用…… 陈旭东　章明秋(413)
环境响应型聚合物基因治疗载体的研究进展…… 洪春雁　潘才元(442)

第五篇　超分子组装与超分子聚合物

由小分子自组装来构筑超分子聚合物…… 黄飞鹤(459)
不对称粒子的制备…… 陈道勇(474)
氢键调控的大分子自组装…… 马玉国　于　跃(489)
利用化学静电与物理静电构筑组装结构…… 曾廷炳(503)
自组装胶体晶体与微/纳米有序结构的构筑 …… 孙志强　张俊虎　杨　楠(513)

第六篇　高分子微/纳米结构

功能性聚合物微球的设计合成…… 孙志强　张　恺　杨　柏(539)
聚合物基碳纳米管复合材料…… 刘天西(557)
含 POSS 的聚合物的制备、表征及其结构与性能 …… 郑思珣(568)
嵌段共聚物薄膜中微/纳米结构的调控及其在纳米材料可控合成中的应用…
…… 郭守武(610)
静电纺丝:推动聚合物纳米材料研究的轮子 …… 侯豪情(624)

第七篇　综　　合

高分子材料水分散体系应用于绿色环保灭虫剂的新探索 ……
…… 孔祥正　顾相伶　朱晓丽　廉　洁　张志国(641)
高分子材料的无卤阻燃化…… 王玉忠　王德义　葛欣国(648)
2006～2007 年我国内地学者高分子科学基础研究进展概述 …… 董建华(671)

第一篇

高分子合成化学

可控缩合聚合反应的研究进展

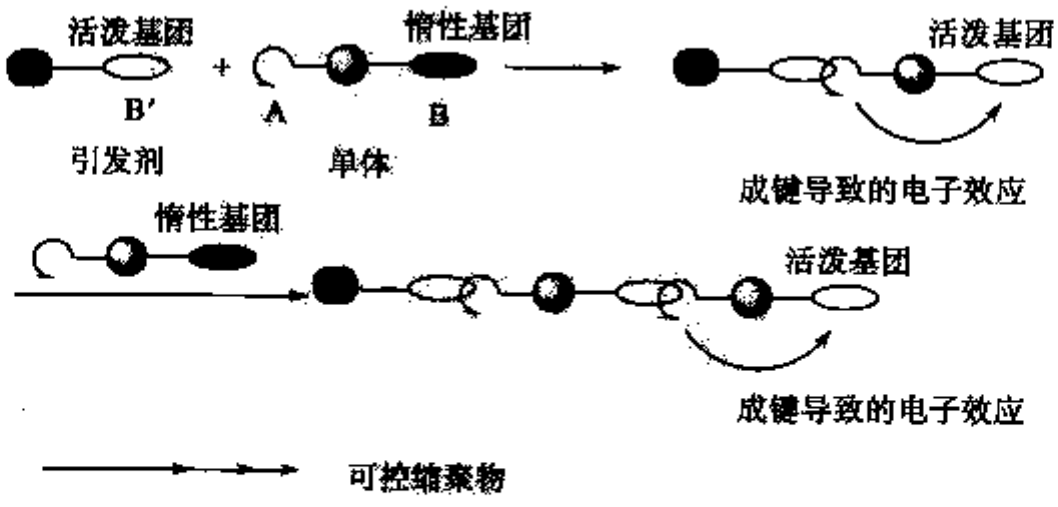
熊兴泉　陈永明

（中国科学院化学研究所　北京　100080）

聚合反应一般包括缩合聚合、加成聚合和开环聚合等几种反应类型，其中缩合聚合是制备合成材料的重要手段之一。被广泛地应用于工业、农业、国防和日常生活等领域的聚酰胺、聚酯、环氧树脂和酚醛树脂等高分子材料都是通过缩合聚合反应合成出来的。在传统的缩合聚合反应中，单体先形成二聚体、三聚体、四聚体等寡聚物，再生成更高相对分子质量的聚合物。在反应体系内没有特定的反应活性中心，任何两个部分都可以相互反应，所以在反应后期所得到的聚合物相对分子质量及其分布均难以控制。然而，在可控的加成聚合以及开环聚合反应中，单体选择性地只与引发剂和活性链末端基团反应，而不与其他单体反应，在整个聚合过程中不发生链终止和链转移，活性中心浓度保持一定。因此，聚合物的相对分子质量能通过调节单体与引发剂的投料比或单体的转化率来进行控制，获得相对分子质量窄分布的聚合物。

人们可以通过逐步有机合成来制备缩聚寡聚物。尽管也可以得到单分散的产物，但步骤繁琐，不能合成大量的产物，也不能得到高相对分子质量的聚合物。如果缩合聚合反应也能以活性聚合的方式进行，那么人们就能够合成出结构规整、相对分子质量分布窄的缩合聚合物，这对研究聚合物结构和性质的关系，发展新型的高分子材料无疑具有很重要的意义。近年来，以日本的 Yokozawa 为代表的科学家在可控的缩合聚合反应这一领域做了开创性的工作[1~3]，现综述如下。

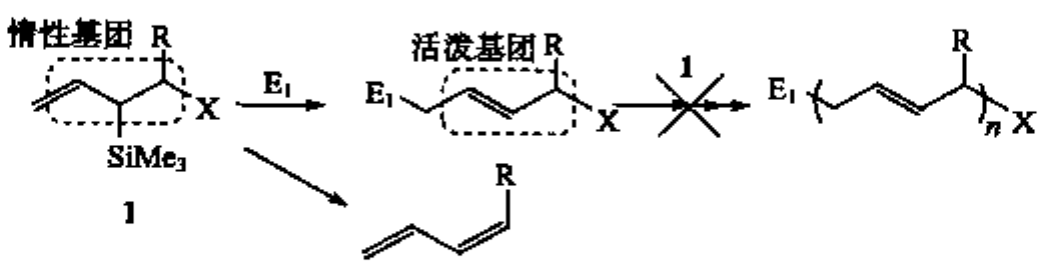
实现可控缩合聚合的原理如下：



单体携带的两个反应性基团（A 和 B）彼此并不发生成键反应或者反应活性低，但 A 基团可以和引发剂的活泼基团 B′发生反应。由于形成化学键的电子效应使得反应单体的 B 基团变得活泼，可以和下一个单体反应。如此重复，聚合链得以增长，反应只是发生在活性端基。当单体消耗完，聚合反应结束，这样聚合度就取决于单体引发剂投料比。电子效应造成 B 基团反应性的差异越大，即聚合物端基的反应相对活性越高，越有利于聚合物链的控制增长。

1. 概念的提出、方法的建立以及聚酰胺的可控聚合

在研究含有硅烷基取代单体的缩合聚合反应中，Yokozawa 等[4,5]发现含有三甲基硅烷基的单体能够有选择性地与聚合物链的末端基团反应。产生这一现象的原因是单体 **1** 与具有亲电性质的引发剂 E_1 反应生成了一种活泼的烯丙基卤代物中间体。然而，当他们尝试用这类硅烷基取代的单体进行可控缩合聚合反应研究时，却以得到二烯产物而告终。反应式如下：



但这个研究引出了进行可控缩合聚合反应的思路，即要实现单体有选择性地与聚合物末端基团反应的一个重要途径就是使聚合物在与单体反应后能提高其反应活性。本着这一原则，Yokozawa 等再次寻找有可能发生可控缩合聚合反应的单体。他们发现，Kricheldorf 等[6]曾在 1983 年利用单体 **2** 进行聚合时，取代基效应经历了一个有趣的改变。当酰氯基团对位连有强给电子的三甲基硅氧基时，酰氯的活性大大降低，但当发生缩合聚合反应后，弱吸电子的酯基取代了强给电子的三甲基硅氧基，使聚合物上酰氯基团的活性高于单体 **2**。也就是说，如果聚合物末端基团的活性总是高于单体的活性，就能较好地满足发生链增长可控缩合聚合反应的条件，有可能利用类似的单体进行可控缩合聚合反应。反应式如图 1 所示。

Yokozawa 等[7]对这一体系做了系统的研究。首先，他们做了一个模型实验，即将带有吸电子基团和给电子基团的苯甲酰氯 **3** 和 **4** 在氟负离子的催化下分别与 4-三甲基硅氧基苯甲酸甲酯 **5** 进行反应，其反应式如图 2 所示。

从反应式中可以看出，室温下在氟负离子的催化作用下，化合物 **5** 选择性地与反应活性更高的酰氯 **3** 反应。从结果可以推测出，对位含有三甲基硅氧基的化合物 **5** 的类似物很有可能是发生可控缩合聚合反应的理想单体。但在利用与化合

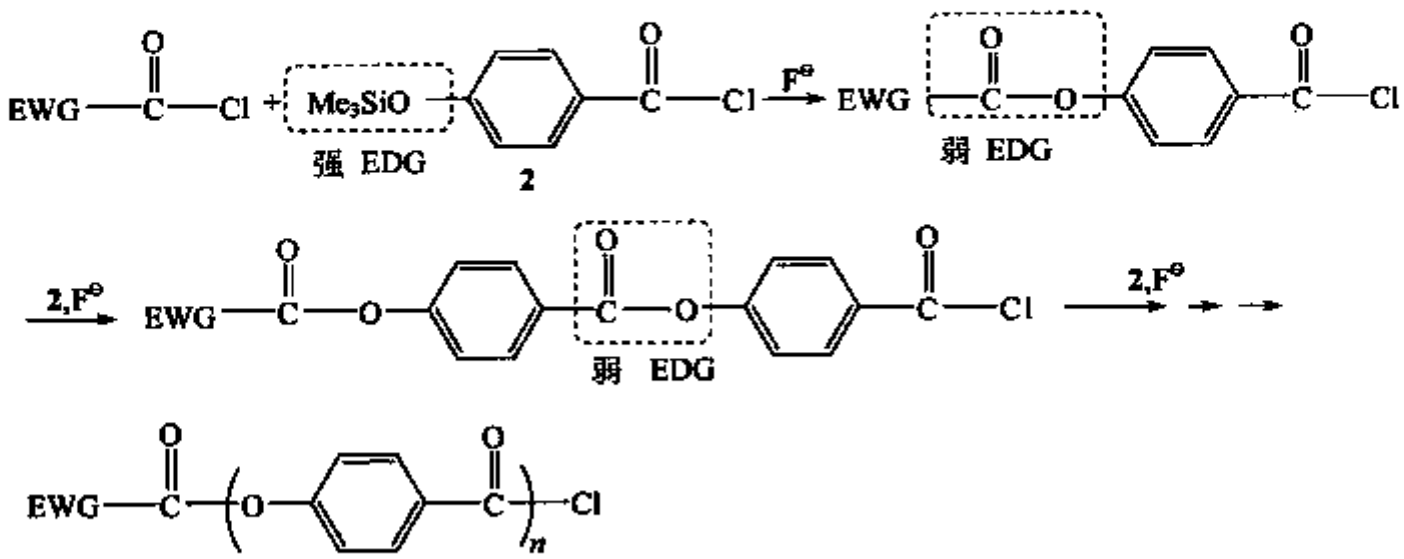


图 1

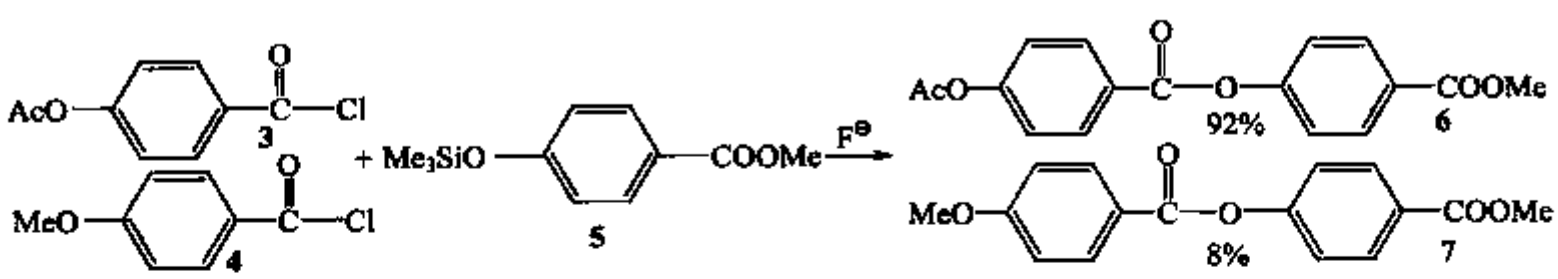
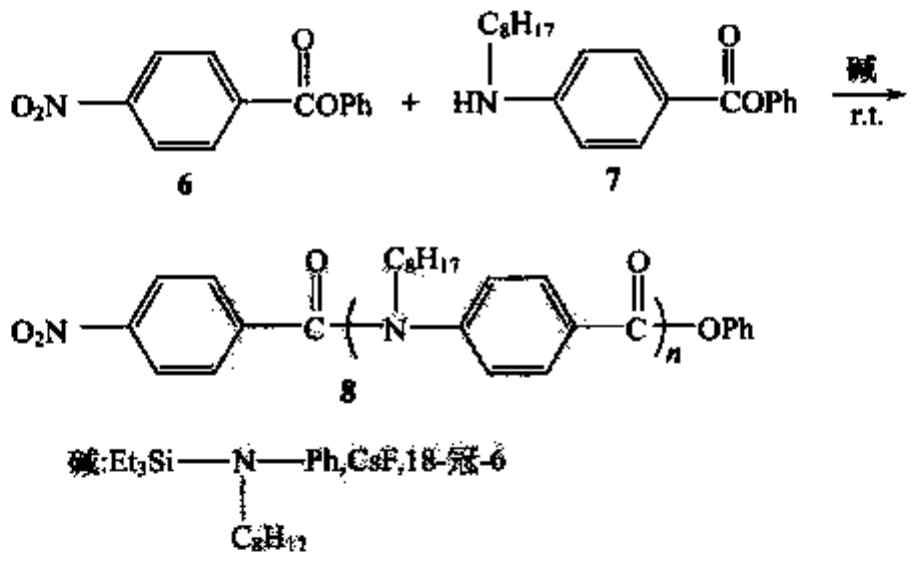


图 2

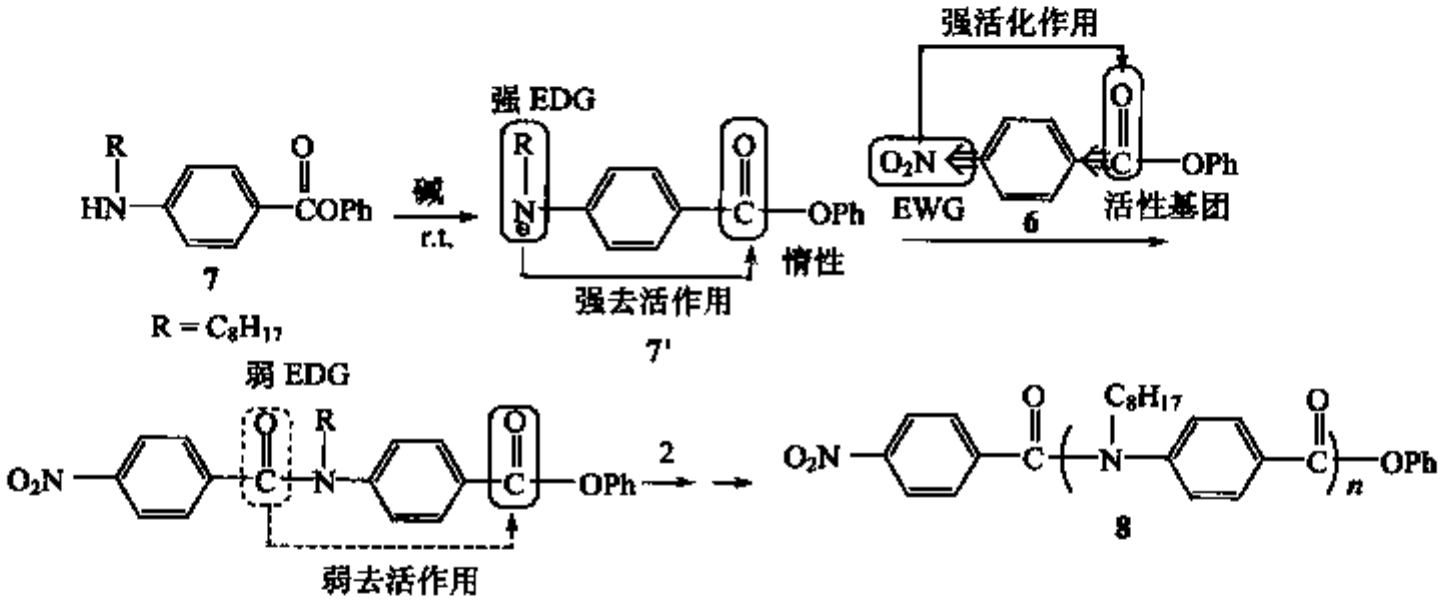
物 5 结构类似的单体 2 进行缩合聚合时，会伴随聚合产物的沉淀，这样不利于聚合物的表征[7]。

后来，他们用芳香族酰胺代替芳香酯进行可控缩合聚合反应研究[8]，反应式如下：



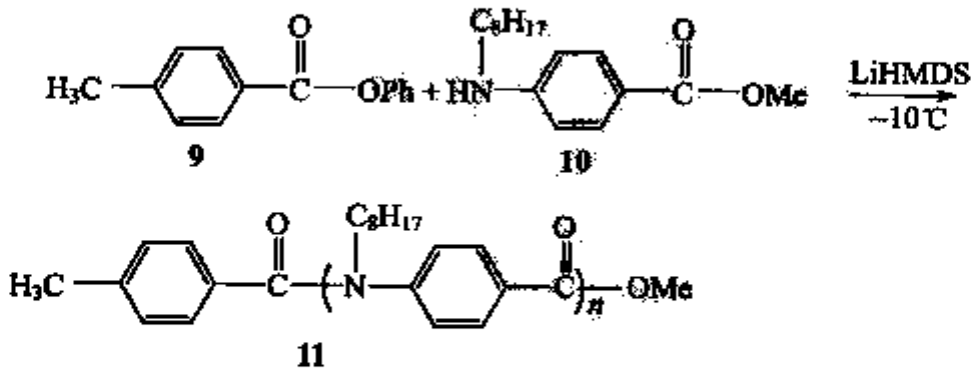
他们发现，4-(辛烷基氨基)-苯甲酸苯酯单体 7 在用 *N*-辛烷基-*N*-三乙基硅基苯胺、CsF 和 18-冠-6 的混合体系作为碱，用 4-硝基苯甲酸苯酯 6 作为引发剂，在室温下可得到结构规整、相对分子质量分布窄的聚酰胺 8。研究表明，在该体系聚合中，聚合物相对分子质量随着单体转化率的增加成线性增长，并且相

对分子质量也和单体 7、引发剂 6 的投料比成正比，聚合物 M_w/M_n 一般小于 1.2。将新的单体再加入到预聚物中时，聚合物链可以继续增长。这种聚合特征明显不同于传统的缩合聚合，表现出活性聚合的特点。这一现象可以用芳香族单体和聚合物的不同取代基效应来解释，如下所示：

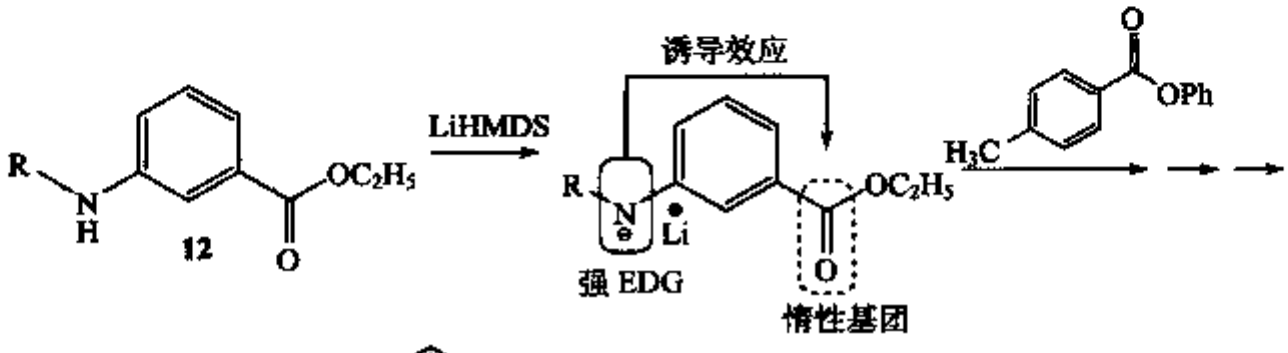


单体 7 中 NH—的活泼氢在碱性条件下离去变成氮负离子 7′。由于氮负离子有着强的给电子能力，通过共振效应，7′上的苯酯部分活性减小，从而阻止了单体间的反应。带有强吸电子基团的引发剂 6 的苯酯部分比 7′上的苯酯部分活性更高，导致了引发剂 6 与 7′的缩合反应。同样，所得到的产物酰胺由于带有弱给电子官能团导致其苯酯部分比 7′单体的苯酯部分更活泼。因此，下一个单体仍可有选择性地与所得酰胺的苯酯部分进行反应。通过带有氮负离子的单体选择性地与活性聚合物链末端基团进行反应，从而使链增长仍可继续进行。以上反应虽可得到结构规整、相对分子质量分布窄的聚酰胺，但在反应过程中用到了昂贵的碱及比甲酯、乙酯更难合成的苯酯，并且在反应过程中得到了难以分离的副产物，如苯酚等，使该方法的应用受到了很大的限制。

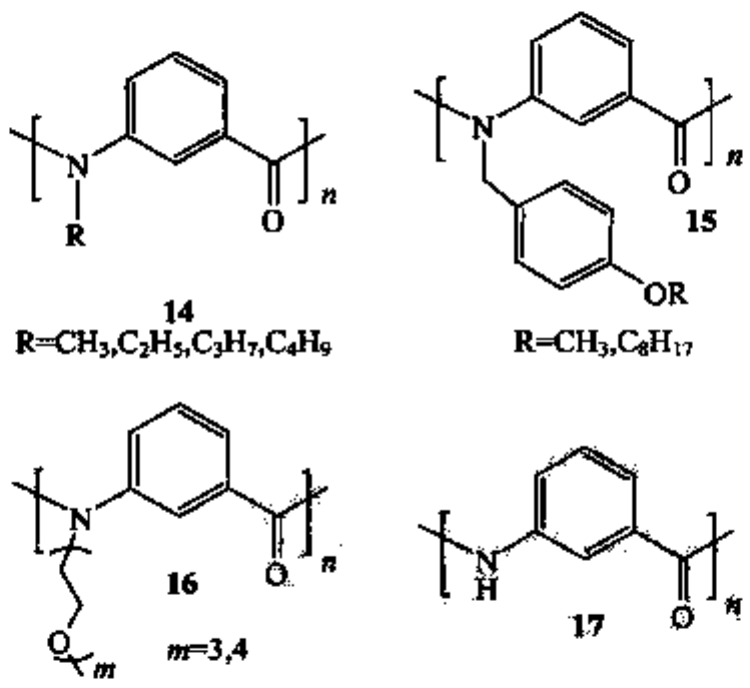
在 2002 年，Shibasaki 等[9]对上述反应进行了进一步的改进。他们以双三甲基硅基胺基锂（LiHMDS）作为碱，用 4-甲基苯甲酸苯酯 9 作为引发剂，用 4-(辛烷基氨基)-苯甲酸甲酯 10 代替其相应的苯酯 7，在 −10℃条件下聚合，经 NaOH 溶液中和及简单的处理后，可得到结构规整、相对分子质量分布窄及高纯度的聚酰胺 11，其反应式如下：



具有诱导效应（＋Ⅰ效应）的间位取代单体，同样也被用在可控缩合聚合反应中，用来合成聚酰胺。用 LiHMDS 作为碱，4-甲基-苯甲酸苯酯作为引发剂，在 0℃时 THF 中引发单体 **12** 的聚合，最后得到了结构规整、具有低分散性（$M_w/M_n \leqslant 1.1$）的氮烷基化的聚(*m*-苯甲酰胺) **13**[10]，其反应式如下：



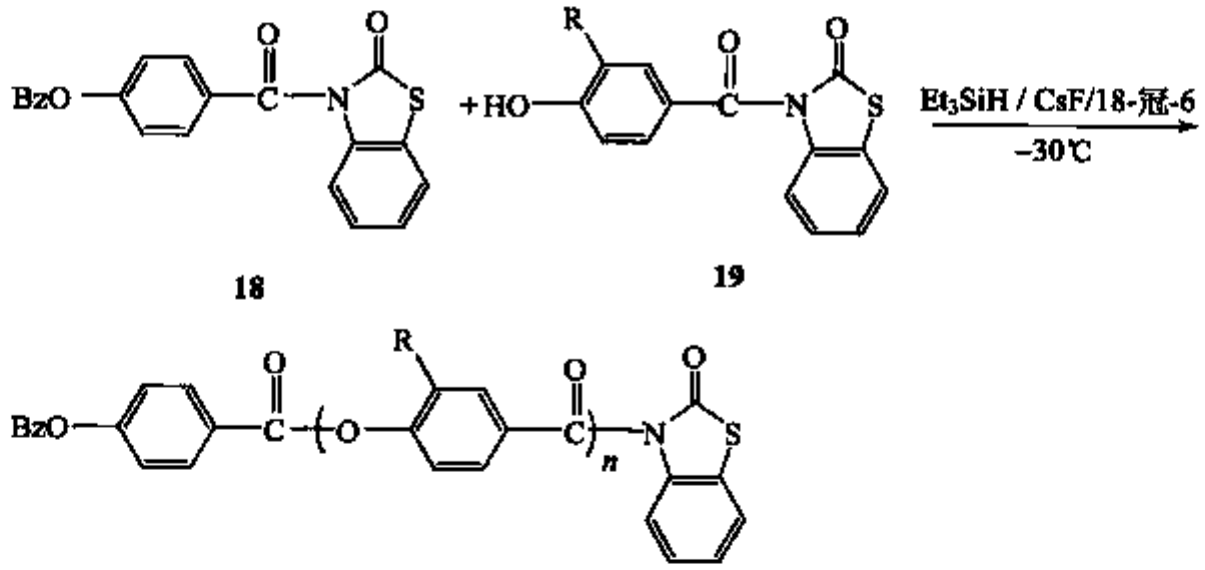
在这种聚合反应中，单体 **12** 由于酯上羰基的诱导效应，在 LiHMDS 的作用下，间位 N 易失去质子变成有强 EDG 作用的氮负离子，从而使间位的酯基失活，这样避免了其自身的缩合聚合反应，而有选择性地与引发剂发生反应。同样，由于活性聚合物链末端的酯基比带有氮负离子单体的酯基要活泼，聚合物的链可以以链增长的方式增长。从相应的单体出发，用这一方法成功地合成出了一系列结构规整、具有低分散性的聚苯甲酰胺 **14**～**17**，结构式如下：



与其对应的对位取代的聚合物相比，间位取代有利于降低聚合物结晶，使聚合物具有更好的溶解性[11]，也有利于改善其加工性能。带有寡聚乙二醇的聚酰胺 **16** 是水溶性的，并且有一个可逆的浊点[12]。

2. 聚酯的可控聚合

由于酯交换反应的发生，合成结构规整、相对分子质量分布窄的聚芳香酯要比合成聚酰胺的难度大得多[13]。然而，在－30℃用 Et_3SiH/CsF/18-冠-6 作为碱性体系对单体 **19** 进行聚合时，几乎不发生酯交换反应，最后可得到相对分子质量约为 7300，$M_w/M_n \leqslant 1.3$ 的聚芳香酯 **20**[14]。反应式如下：

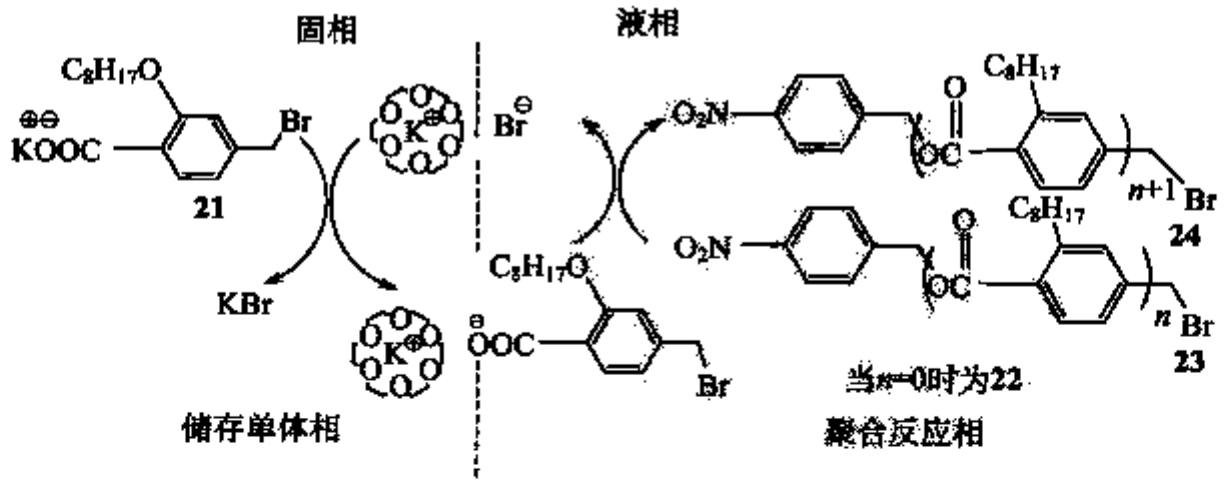


18　　**19**

20

R=C_8H_{17},$(CH_2)_3OCH_2CH_2OCH_3$

将固态单体分散于有机溶剂中采用相转移催化法的聚合反应是另一类截然不同的合成聚酯的可控缩合聚合反应。在这类反应中，固态的单体能借助于一定量的相转移催化剂进入有机相与引发剂和链增长过程中的活性聚合物链末端基团反应；同时，由于固态单体之间不能发生反应，因而导致发生可控缩合聚合反应。在 1999 年，Yokozawa 等[15]在丙酮溶液中用 18-冠-6 作相转移催化剂，用 4-硝基-苄溴 **22** 作引发剂对固态的 4-溴甲基-2-辛烷氧基苯甲酸钾 **21** 进行聚合反应，如下所示：



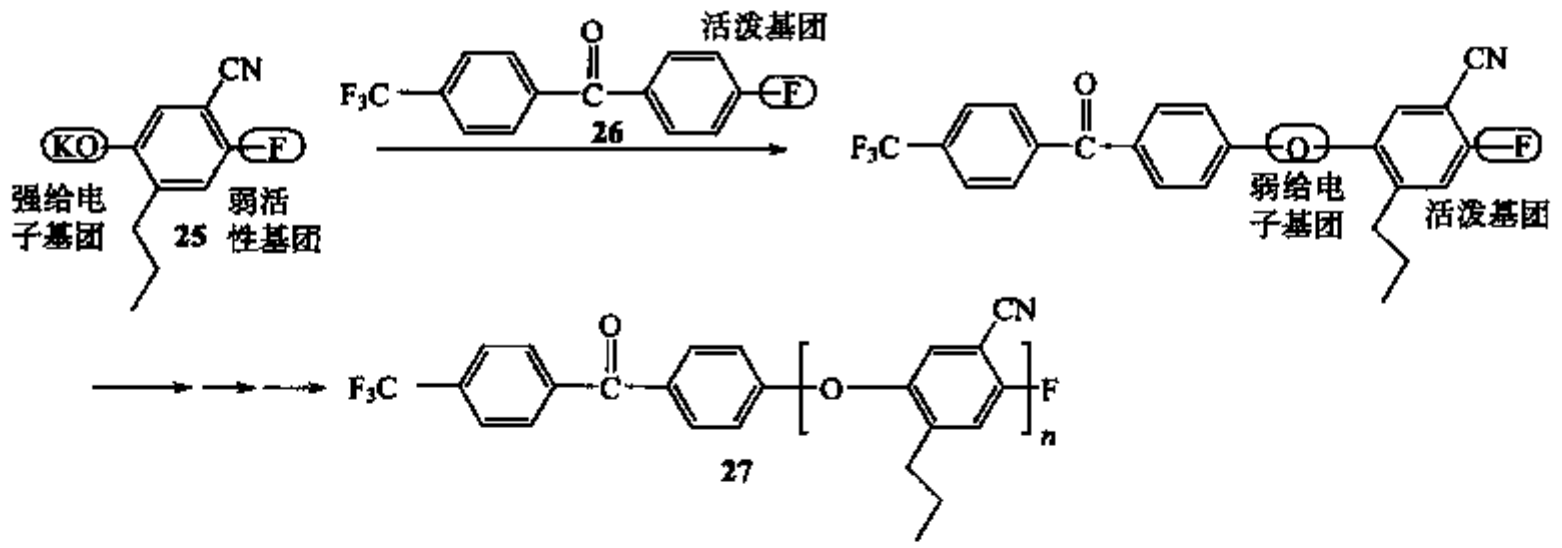
21　　**24**　　**23**

当 $[\mathbf{21}]_0 : [\mathbf{22}]_0 \leqslant 15$ 时，该聚合反应成功地以可控缩合聚合的方式进行，得到相对分子质量分布小于 1.3、结构规整的聚酯。用四丁基碘化铵作相转移催

化剂，也能进行类似的可控缩合聚合反应[16]。

3. 聚芳醚的可控聚合

聚芳醚因为有着优良的化学稳定性、热稳定性以及良好的机械性能，已经作为一类新型特种工程塑料被广泛地应用着。2003 年，Yokozawa 等[17]发现，5-氰基-4-氟-2-丙基-苯酚钾单体 **25** 在引发剂 **26** 的引发下，可得到结构规整、相对分子质量分布窄的聚芳醚 **27**，具体反应式如下：



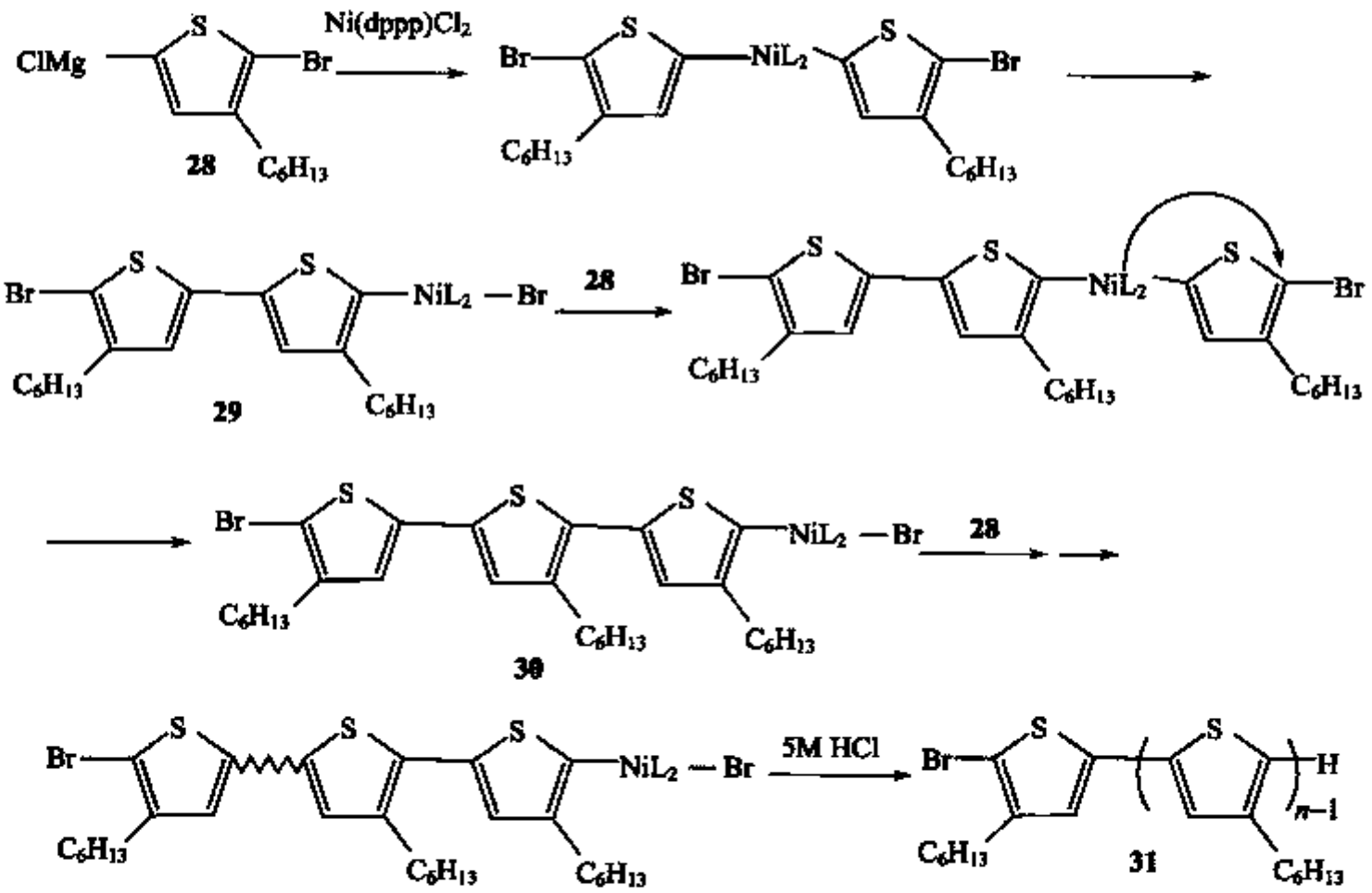
一个有趣的现象是，从可控缩合聚合反应得到的低分散性聚芳醚比从传统的逐步增长缩合聚合反应所得到的宽分布的聚合物更易结晶，前者的粉末 X 射线衍射信号更强，而差示扫描量热测试发现从其玻璃态加热，在 172℃有一个放热峰。这说明，通过控制聚合合成的低分散缩合聚合物的结晶性能更好。

4. 催化剂转移可控缩合聚合合成共轭聚合物

催化剂转移机理是可控缩合聚合的另一类机理。在该类反应中，催化剂能活化聚合物链上的末端基团，从而使其与单体反应；同时，催化剂又重新转移到新生成的聚合物链的末端而使其活化，这与生物体内的缩合聚合反应相似。1998 年，McCullough[18]用 Ni 催化单体 **28** 区域选择性地合成了聚噻吩，但该方法得到的聚合物相对分子质量分布较宽。然而，在室温下用 0.5 eq① 的异丙基氯化镁与 1.0 eq 的二溴代单体进行原位聚合时，聚合物 M_n 随着单体转化率的增大而增大，同时可以通过控制 Ni 催化剂的用量得到相对分子质量分布窄的聚合物[19,20]。用 5 mol/L HCl 溶液终止反应时，可得到相对分子质量分布约为 1.1、结构规整的聚噻吩[21]。

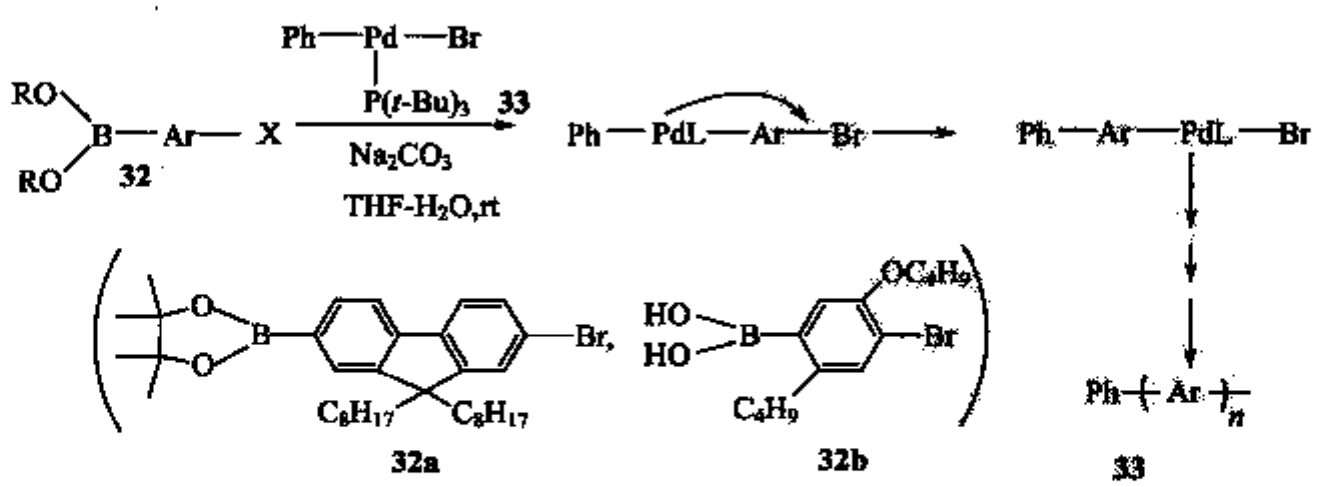
① eq 现为非法定用法。为了遵从读者的阅读习惯，本书仍沿用这一表示方法。下同。

通过对 Ni 催化单体 **28** 的缩合聚合反应的系统研究，可归纳出以下四点：①在聚合过程中，所有聚合物链的一端为溴原子，另一端为 H 原子；②链增长过程中的中间体是 polymer-Ni-Br 复合物；③一个 Ni 催化剂分子形成一根聚合物链；④链引发剂是原位形成的 **28** 的二聚体。基于以上几点，Yokozawa 和 McCullough 等对聚合反应的机理进行了以下解释：



在聚合反应中，由于倾向于生成更为稳定的中间体，Ni 及其配体会发生异构化，即它迁移到聚合物链的末端。所以，在缩合聚合反应过程中，活性聚噻吩链的末端总含有金属 Ni 配合物。因此，可以通过格氏试剂在聚噻吩的一端或两端引入功能化的基团，如烯丙基、乙炔基、乙烯基等。另外，可以通过选择合适的保护基，在聚噻吩链的末端引入羟基和氨基[22]。

另一个采用催化剂转移的例子是，通过 Suzuki-Miyaura 偶联反应合成聚芴[23]，具体反应式如下：



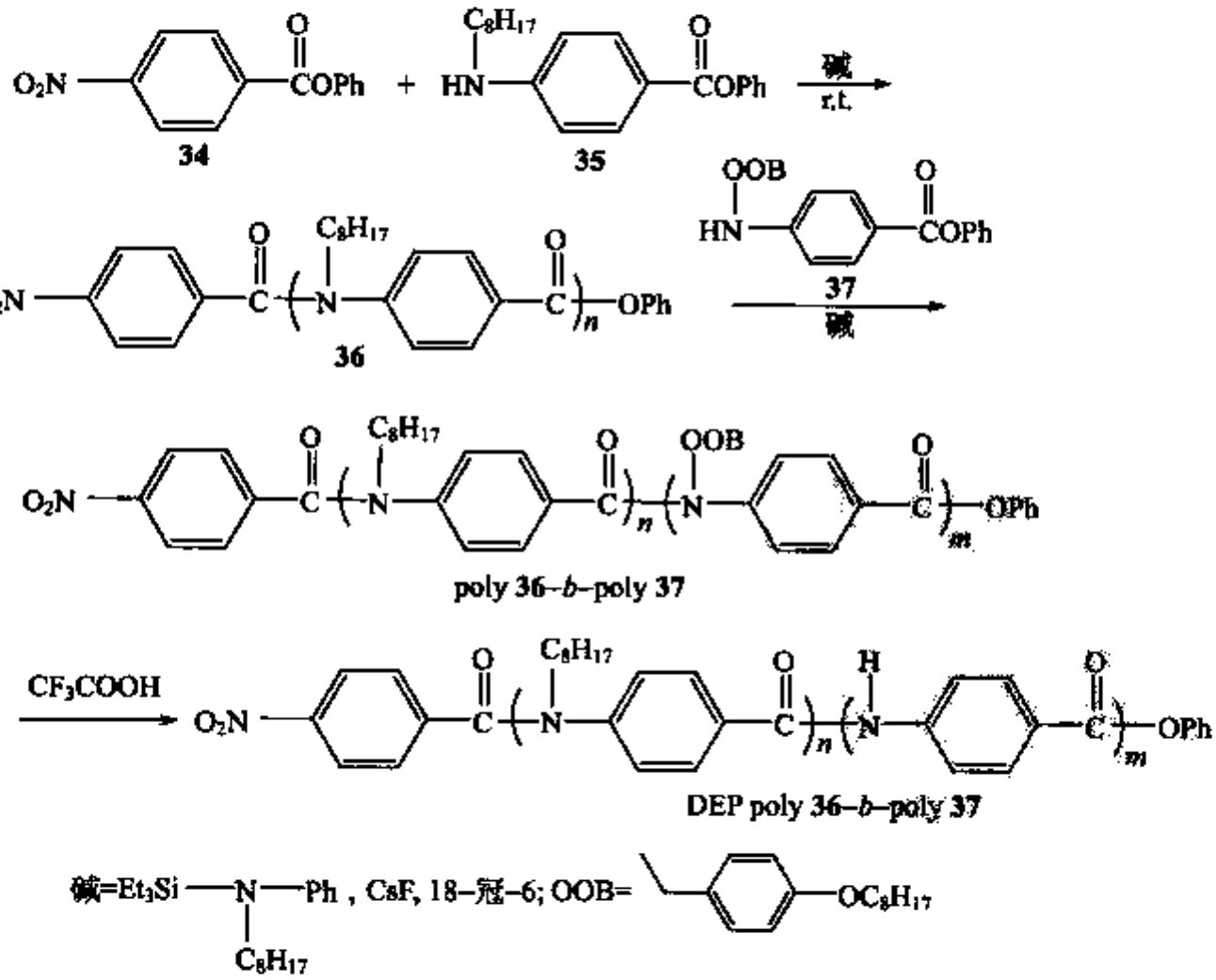
在这一聚合反应中，作者发现，在相同条件下，利用单体 **32a** 聚合所得到的聚合物 **33** 的相对分子质量比从 **32b** 聚合所得到的相对分子质量分布更窄；同时，因为芴特殊的发光性能，作者着重研究了 **32a** 的聚合行为。MALDI-TOF 质谱以及 GPC 测试结果证明，该 Suzuki-Miyaura 偶联反应是通过催化剂转移的可控缩合聚合的方式来进行的。作者认为：在这个聚合反应过程中，Pd 催化剂会通过分子内的迁移方式迁移到聚合物链的末端。在 Suzuki-Miyaura 偶联反应过程中，活性聚芴链的末端总含有金属 Pd 配合物。因此，可以通过类似的 Suzuki-Miyaura 偶联反应，利用设计好的单体进行可控缩合聚合，从而得到结构明确的共轭聚合物。

5. 可控缩合聚合反应的应用

可控聚合的一个重要特征是可以制备低分散系数的聚合物，对聚合物的相对分子质量进行控制。可控缩合聚合反应的发展为制备新型的嵌段共聚物、支化聚合物以及螺旋聚合物等带来了新的机遇。

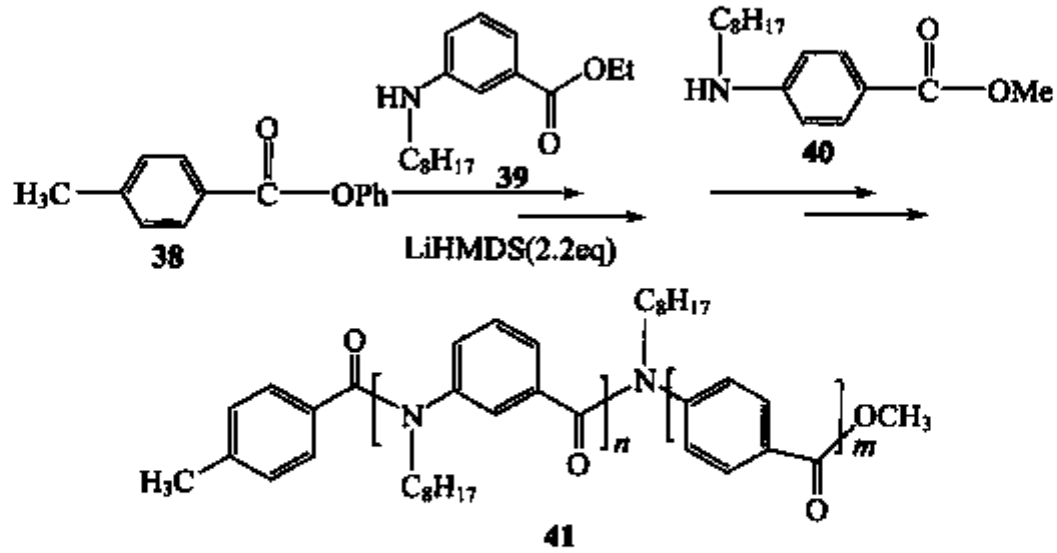
5.1 缩合聚合制备嵌段共聚物

在 2002 年，Yokozawa 等[24]用 4-(辛烷基氨基)苯甲酸苯酯 **35** 作为单体，通过可控缩合聚合反应合成出含有 N-烷基和 N—H 键的聚酰胺嵌段共聚物，反应式如下：

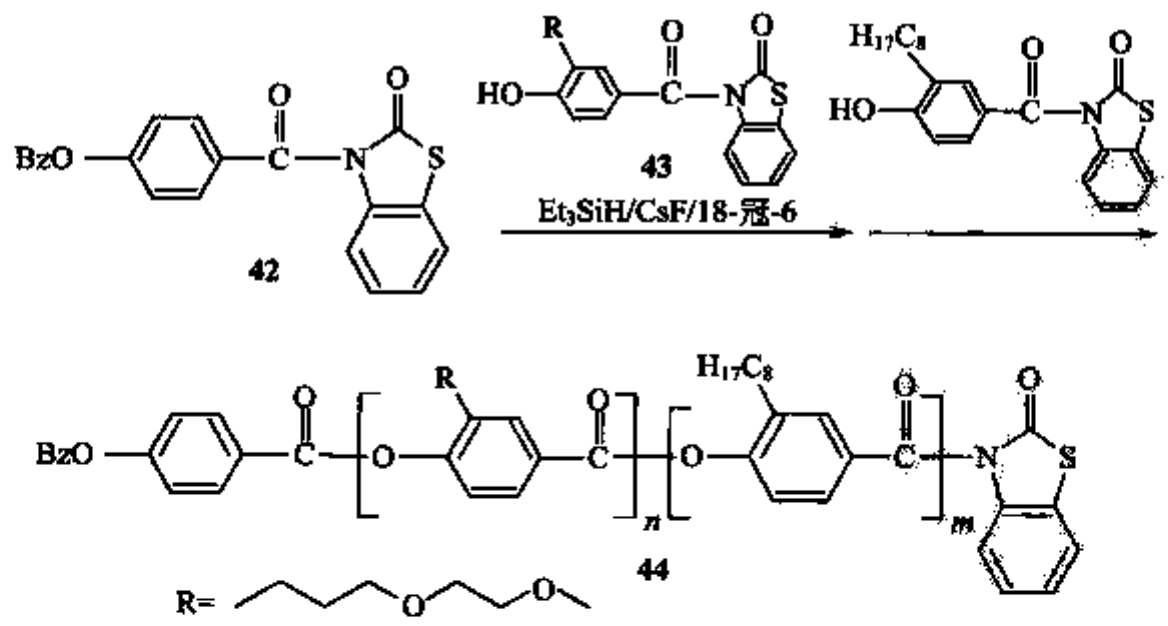


首先，*N*-辛烷基取代的单体 **35** 在碱的作用下与引发剂 **34** 发生缩合聚合反应，然后将氨基用保护基 OOB 保护起来的另一个单体 **37** 加入到混合体系中，**37** 与 poly **36** 的高分子链端的活性基团通过可控缩合聚合的方式合成出嵌段共聚物 poly **36**-*b*-poly **37**。在 CF_3COOH 的作用下，去掉氨基上的保护基团，得到嵌段共聚物 DEP poly **36**-*b*-poly **37**。去保护的嵌段共聚物在四氢呋喃中可以通过分子间氢键的作用进行自组装，形成微米级的胶束和片状结构的聚集体。

以 LiHMDS 作为碱，在 0℃条件下，含有间位取代基的单体 **39** 在 4-甲基-苯甲酸苯酯 **38** 的引发下，先合成出含有间位取代基的聚酰胺。然后，将新制备的另一个单体 **40** 在相同的温度下加入到混合体系中，便可以合成出结构规整、相对分子质量分布窄且同时含有间位和对位取代基的聚酰胺 **41**[10]，反应式如下：

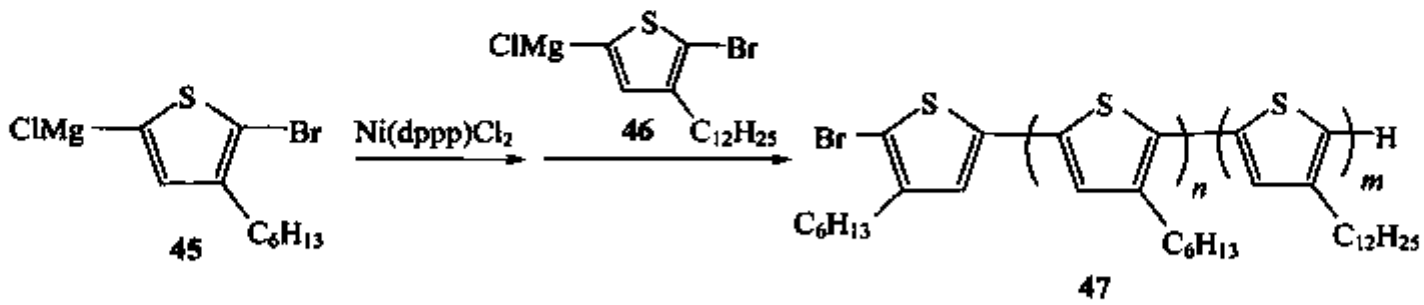


可控缩合聚合反应也可用来合成含有各种侧链且结构规整的聚酯 **44**[14]，例如：



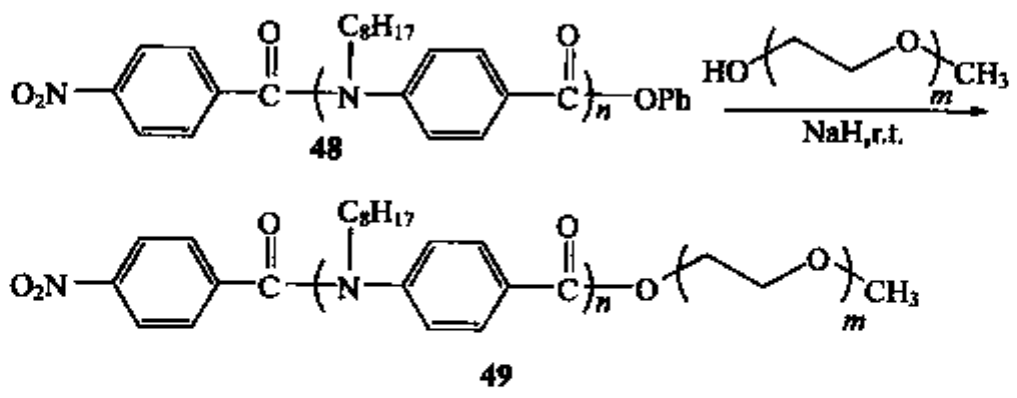
当含噻吩的格氏试剂单体 **45** 与含配体的 Ni 催化剂进行催化剂转移的缩合聚

合反应完全后，将另一个含有不同烷基链的单体 **46** 加入到这一混合体系中，可得到聚噻吩的嵌段共聚物 **47**[20,25]，例如：



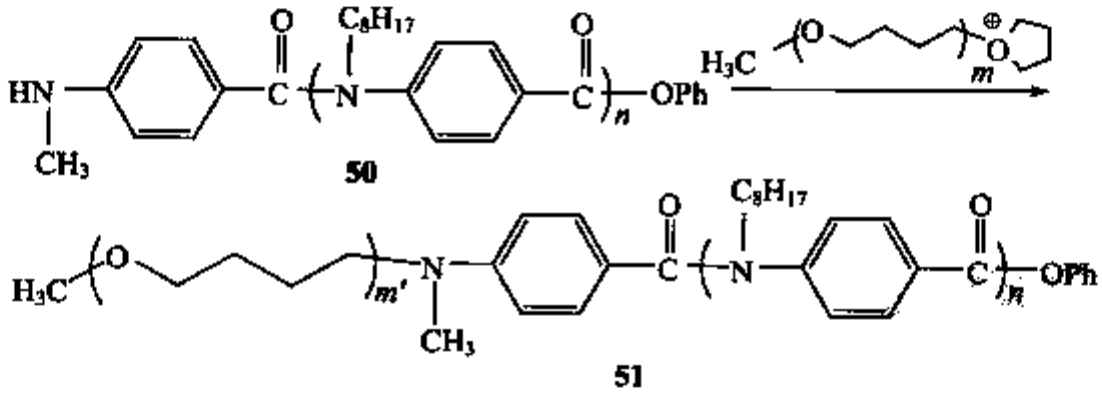
5.2 缩聚物与其他类型聚合物的杂化嵌段共聚物

将通过可控缩合聚合反应所得到的芳香族聚酰胺 **48** 的链端基团与用其他方法合成的聚合物活性的链增长基团反应可制备出二者的嵌段共聚物 **49**[26,27]，其具体反应式如下：



49

另外，聚合物末端的氨基还可与活性的聚四氢呋喃（PTHF）反应生成聚酰胺与 PTHF 的嵌段共聚物 **51**[28]，反应式如下：



最近，Yokozawa 等[29]用同时含有原子转移自由基聚合（ATRP）以及可控缩合聚合引发位点的引发剂合成了“rod-coil”型的聚苯乙烯与聚芳醚嵌段共聚物 **55**，反应式如图 3 所示。

用该方法合成的嵌段共聚物的相对分子质量分布一般在 1.13～1.46。作者对所得聚合物在四氢呋喃中进行了自组装研究，发现它们能形成球状的聚集体。

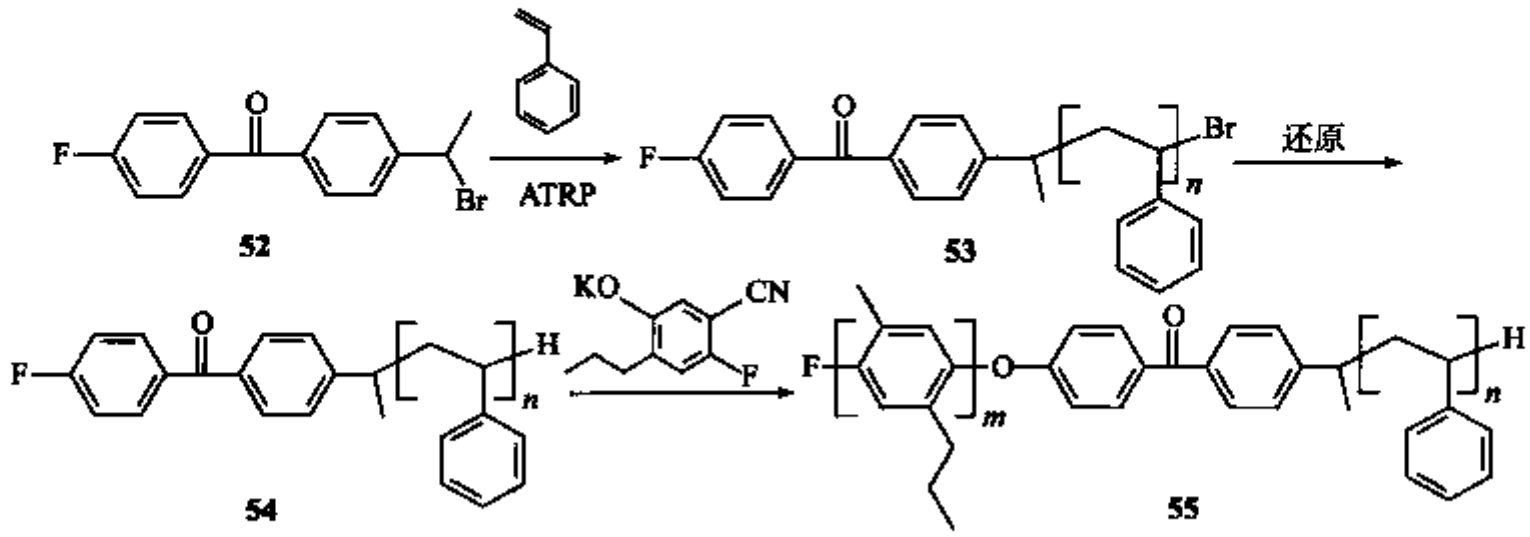
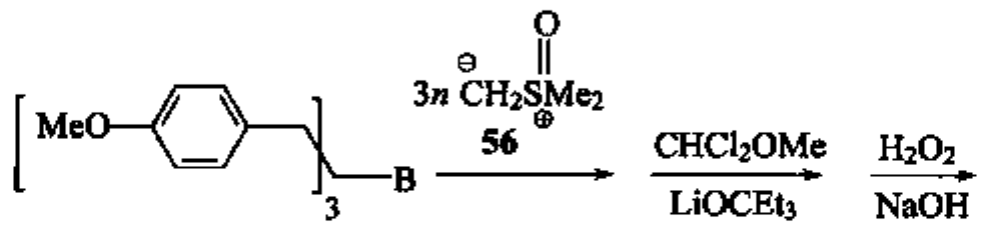
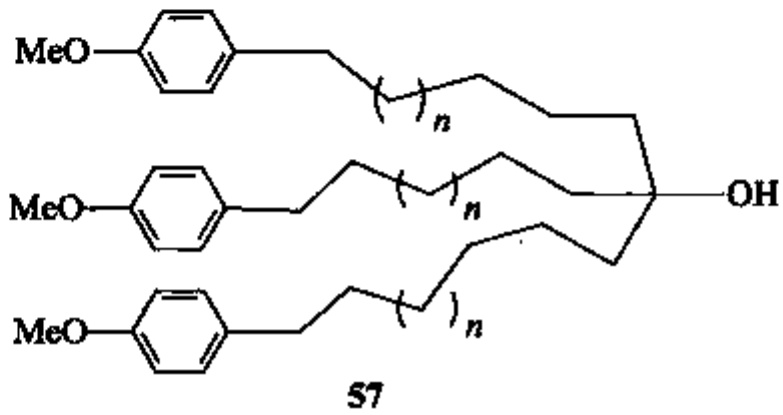


图 3

5.3　星状聚合物的合成

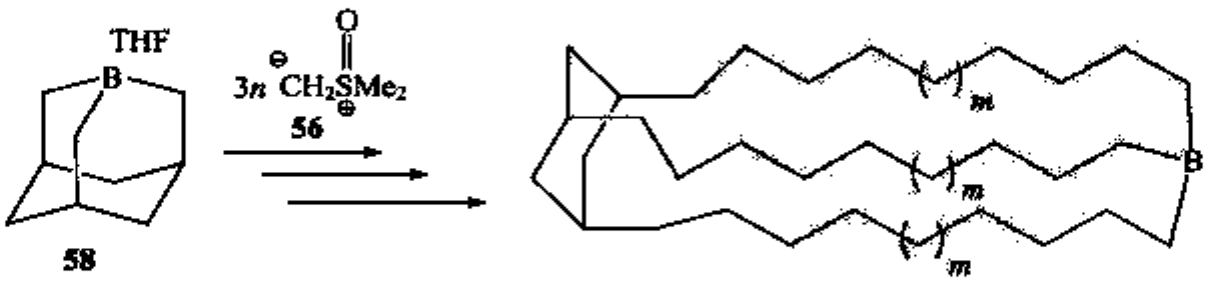
1998 年，Shea 等[30]通过使用三（4-甲氧基）苄基硼来引发单体 **56** 聚合得到星状聚亚甲基甲醇 **57**，其反应式如下：

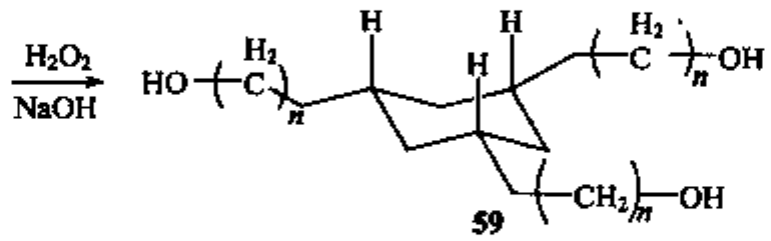




所得到的聚合物结构规整、相对分子质量分布窄（$M_w/M_n \leqslant 1.20$），GPC 测试结果显示没有线性聚合物生成。

当用 1-硼金刚烷 **58** 作引发剂，对单体 **56** 进行缩合聚合时，可以合成出聚亚甲基三醇 **59**[31]，反应式如下：

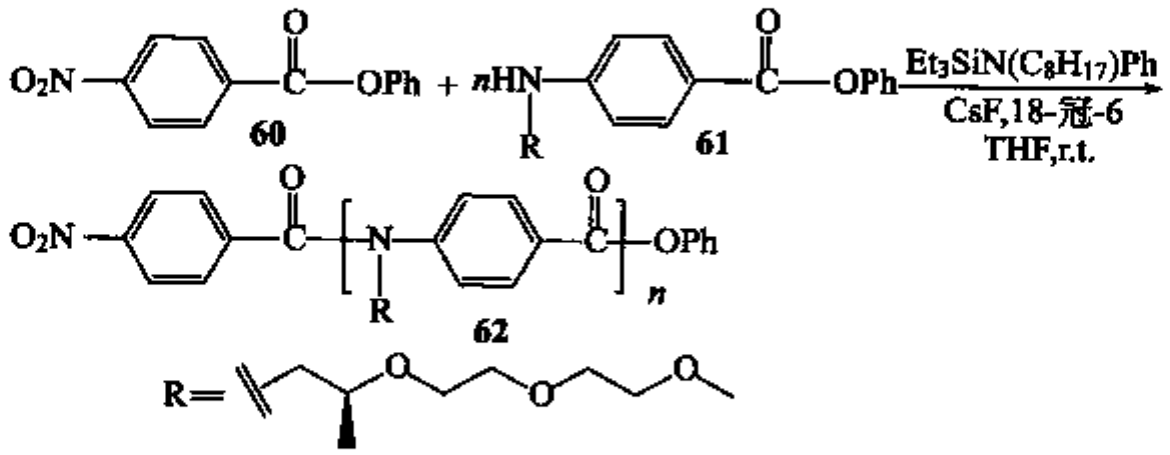




59

5.4 新型的螺旋聚合物的合成

2005 年，Yokozawa 等[32,33]利用带有手性中心的单体 **61** 在 4-硝基-苯甲酸苯酯 **60** 的引发下进行可控缩合聚合，得到一种新型的螺旋聚酰胺 **62**。他们发现，在进行可控缩合聚合时，携带手性侧链的单体可以诱导聚合物链形成螺旋二级结构，手性聚酰胺在不同的溶剂中可以呈现不同的圆二色谱（CD），并且在溶液中，CD 的信号和温度、相对分子质量相关，降低温度手性信号显著变强。通过缩合聚合反应得到高级有序结构的聚合物，并且其相对分子质量较高、分散性低，这无疑是高分子合成化学重要的进展。具体的缩合聚合反应式如下：



5.5 小结

可控缩合聚合反应实现了缩聚物的控制合成，本章着重介绍了这种新的缩合聚合反应的发现、发展及其应用。一般说来，可控缩合聚合反应通过以下途径来实现：①通过单体及聚合物链上不同取代基的取代基效应（包括对位取代基的共振效应及间位取代基的诱导效应）使聚合物链上末端基团得以活化；②通过过渡金属催化剂（如 Ni）的转移使聚合物末端基团得以活化；③通过来自于引发剂的活性物种的转移，使聚合物末端基团得以活化；④在两相体系中用相转移催化剂进行缩合聚合反应。

目前，采用可控的缩合聚合可以制备一些不同类型的缩聚高分子，其相对分子质量一般可以高达数万，且分散系数可以小于 1.1，表现出一定的灵活性。通过使用这种聚合方法，可以合成出大量新颖结构的规整缩聚物。也可以制备新类型的嵌段共聚物。尽管还存在单体难合成、单体和反应种类少等缺点，但可控缩合聚合反应的成功实现对研究聚合物分子结构和材料性能的关系，制备高性能新

材料，通过自组装形成高级有序结构的材料具有重要的科学和实际意义，因此需要对其进行深入系统的研究。

参 考 文 献

[1] Yokozawa T, Yokoyama A. Chain-growth polycondensation for well-defined condensation polymers and polymer architecture. The Chemical Record, 2005, 5: 47～57

[2] Yokozawa T, Yokoyama A. Chain-growth polycondensation: The living polymerization process in polycondensation. Prog. Polym. Sci., 2007, 32: 147～172

[3] Yokoyama A, Yokozawa T. Converting step-growth to chain-growth condensation polymerization. Macromolecules, 2007, 40: 4093～4101

[4] Yokozawa T, Nishimori M, Endo T. Catalytic polycondensations of bis(trimethyl silyl) *p*-Xylylene ethers with elimination of hexamethyldisiloxane and their related reactions. Macromol. Chem. Phys., 1996, 197: 1361～1371

[5] Yokozawa T, Nishimori M, Mizukami S, Endo T. Synthesis of polyethers of the type $(A\text{-}O\text{-}B\text{-}O)_n$ via insertion of diol bis(trimethylsilyl) ethers into polyethers of the type $(A\text{-}O)_n$. Macromolecules, 1996, 29: 8017～8018

[6] Kricheldorf H R, Schwarz G. New polymer syntheses. 7. synthesis and characterization of oligomeric and high-molecular-weight poly(4-hydroxybenzoate). Makromol. Chem., 1983, 184: 475～496

[7] Yokozawa T, Horio S. Condensative chain polymerization. Chemoselectivity of aryloxysilane toward substituted aromatic acid chlorides in a model reaction. Polym. J., 1996, 28: 633～636

[8] Yokozawa T, Asai T, Sugi R, Ishigooka S, Hiraoka S. Chain-growth polycondensation for nonbiological polyamides of defined architecture. J. Am. Chem. Soc., 2000, 122: 8313～8314

[9] Shibasaki Y, Araki T, Okazaki M, Ueda M. Control of molecular weight distribution in polycondensation polymers. Polyamide Synthesis. Polym. J., 2002, 34: 261～266

[10] Sugi R, Yokoyama A, Furuyama T, Uchiyama M, Yokozawa T. Inductive effect-assisted chain-growth polycondensation. Synthetic development from para-to meta-substituted aromatic polyamides with low polydispersities. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 10172～10173

[11] Ohishi T, Sugi R, Yokoyama A, Yokozawa T. A variety of poly(*m*-benzamide)s with low polydispersities from inductive effect assisted chain-growth polycondensation. J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem., 2006, 44, 4990～5003

[12] Sugi R, Ohishi T, Yokoyama A, Yokozawa T. Novel water-soluble poly(*m*- benzamide)s: precision synthesis and thermosensitivity in aqueous solution. Macromol. Rapid Comm., 2006, 27: 716～721

[13] Yokoyama A, Iwashita K, Hirabayashi K, Aiyama A, Yokozawa T. Investigation of aromatic polyester synthesis by the chain-growth polycondensation method. Macromolecules, 2003, 36: 4328～4336

[14] Iwashita K I, Yokoyama A, Yokozawa T. Synthesis of well-defined aromatic polyesters by chain-growth polycondensation under suppression of transesterification. J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem., 2005, 43: 4109～4117

[15] Yokozawa T, Shimura H. Preferential esterification of propagating end group in Pd-catalyzed CO-insertion polycondensation of 4-bromophenols derivatives. J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem., 1999, 37: 2607～2618

[16] Yokozawa T, Maeda D, Hiyama N, Hiraoka S. Chain-growth polycondensation in solid-liquid phase with ammonium salts for well-defined polyesters. Macromol. Chem. Phys., 2001, 202: 2181～2186

[17] Suzuki Y, Hiraoka S, Yokoyama A, Yokozawa T. Chain-growth polycondensation for aromatic polyethers with low polydispersities: Living polymerization nature in polycondensation. Macromolecules, 2003, 36: 4756～4765

[18] McCullough R D. Chemistry of conducting polythiophenes. Adv. Mater, 1998, 10: 93～116

[19] Yokoyama A, Miyakoshi R, Yokozawa T. Chain-growth polymerization for poly(3-hexylthiophene) with a defined molecular weight and a low polydispersity. Macromolecules, 2004, 37: 1169～1171

[20] Iovu M C, Sheina E E, Gil R R, McCullough R D. Experimental evidence for the quasi- "living" nature of the grignard metathesis method for the synthesis of regioregular poly(3-alkylthiophenes). Macromolecules, 2005, 38: 8649～8656

[21] Miyakoshi R, Yokoyama A, Yokozawa T. Synthesis of poly(3-hexylthiophene) with a narrower polydispersity. Macromol. Rapid Comm., 2004, 25: 1663～1666

[22] Jeffries-El M, Sauve G, McCullough R D. Facile synthesis of end-functionalized regioregular poly (3-alkylthiophene)s via modified grignard metathesis reaction. Macromolecules, 2005, 38: 10346 ～10352

[23] Yokoyama A, Suzuki H, Kubota Y, Ohuchi K, Higashimura H, Yokozawa T. Chain-growth polymerization for the synthesis of polyfluorene via suzuki-miyaura coupling reaction from an externally added initiator unit. J. Am. Chem. Soc., 2007, 129: 7236～7237

[24] Yokozawa T, Ogawa M, Sekino A, Sugi R, Yokoyama A. Chain-growth polycondensation for well-defined aramide. Synthesis of unprecedented block copolymer containing aramide with low polydispersity. J. Am. Chem. Soc., 2002, 124: 15158～15159

[25] Miyakoshi R, Yokoyama A, Yokozawa T. Synthesis of poly(hexylthiophene)s with defined molecular weights and low polydispersities by Ni-catalyzed chain- growth polycondensation and its polymerization mechanism. Polym. Prepr. Jpn., 2003, 52: 1374

[26] Yokozawa T, Ogawa M, Sekino A, Sugi R, Yokoyama A. Synthesis of well-defined poly(*p*-benzamide) from chain-growth polycondensation and its application to block copolymers. Macromol. Symp., 2003, 199: 187～195

[27] Izawa Y, Hiraoka S, Yokozawa T. Synthesis of block copolymers with low polydispersity of aromatic polyamide and poly(ethyleneglycol). Polym. Prepr. Jpn., 2001, 50: 215

[28] Sugi R, Yokoyama A, Yokozawa T. Synthesis of well-defined telechelic aromatic polyamides by chain-growth polycondensation: Application to The Synthesis of Block Copolymers of Polyamide and Poly(tetrahydrofuran). Macromol. Rapid Comm., 2003, 24: 1985～1090

[29] Ajioka N, Suzuki Y, Yokoyama A, Yokozawa T. Synthesis of well-defined polystyrene-*b*-aromatic polyether using an orthogonal initiator for atom transfer radical polymerization and chain-growth condensation polymerization. Macromolecules, 2007, 40: 5294～5300

[30] Shea K J, Busch B B, Paz M M. Polyhomologation: Synthesis of novel polymethylene architectures by a living polymerization of dimethylsulfoxonium methylide. Angew. Chem. Int. Ed., 1998, 37: 1391～1393

[31] Wagner C E, Shea K J. 1-Boraadamantane blows its top, sometimes. The mono- and polyhomologation of 1-boraadamantane. Org. Lett., 2001, 3: 3063～3066

[32] Tanatani A, Yokoyama A, Azumaya I, Takakura Y, Mitsui C, Shiro M, Uchiyama M, Muranaka A, Kobayashi N, Yokozawa T. Helical structures of *N*-alkylated poly(*p*-benzamide)s. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 8553~8561

[33] Yamazaki K, Yokoyama A, Yokozawa T. Solvent and temperature effect on chiral conformation of poly(*m*-benzamide)s. Macromolecules, 2006, 39: 2432~2434

用石英晶体微天平和椭圆偏振仪研究表面引发聚合反应

何建安　马宏伟

（北京大学工学院生物医学工程系　北京　100871）

表面引发聚合反应（surface initiated polymerization，SIP）是一类新兴的表面修饰技术，它已经在很大程度上促进了相关领域的科学进步和技术发展[1~5]。作为一种“grafting from”策略，SIP能够克服浓度梯度的障碍，到达传统的接枝法（“grafting to”）不能实现的密度区域（>0.06链/nm^2）[5]。由于接枝高分子表面层结构形态与接枝高分子链的密度有关[5,6]，SIP制备的高密度接枝高分子表面层为研究结构与密度的关系提供了研究体系，同时也进一步拓展了研究结构与功能关系的领域。目前，以各种反应机理进行的高分子接枝反应几乎都已经可用于表面引发聚合[2]。本研究小组所关注的主要是表面引发原子转移自由基聚合反应（surface initiated atom transfer radical polymerization，SI-ATRP）。作为一种可控聚合方法，SI-ATRP可以有效地控制表面高分子接枝层各方面的性质，包括高分子接枝层的厚度、密度（结合混合自组装单层制备技术）、组成以及实现功能化[2]。SI-ATRP技术已经被广泛地应用于众多领域，如刻蚀[7,8]、胶体稳定性[9,10]、生物传感器与生物材料[11~14]和微/纳米加工[15~17]。

由于缺乏有效的监测手段，在众多的SIP报道中只有少数为SIP动力学方面的研究。随着SIP研究的深入发展，这一表征“瓶颈”的制约负作用愈加明显[5,18]。过去研究SI-ATRP的动力学过程通常采用非原位表征手段（如椭圆偏振仪[11,19]和X射线光电子能谱[14]）进行离线监测。另一种有争议的方法是在SIP过程中加入自由引发剂，使溶液聚合和表面聚合同时进行，并将溶液聚合的动力学过程近似地等同为SIP过程[5,20]。该方法的主要争议在于SI-ATRP和溶液聚合的动力学过程存在一定的差别；其优点是它避免了将高分子从表面切除后用GPC等方法表征的繁琐和可能存在的误差（如切除过程中造成的相对分子质量分布的改变）。最近，石英晶体微天平（quartz crystal microbalance，QCM）已经被成功地用于实时在线监测SI-ATRP过程[21,22]，这将对SIP的动力学研究提供很大的帮助。

石英晶体微天平作为一种高灵敏度的质量检测手段，已经被成功运用于监测真空条件下镀膜机中薄膜沉积过程。姚守拙较早系统地开展了这方面的研究工

作[23]，中国科学院北京化学研究所的刘国诠近年在 QCM 应用方面也有高质量的论文发表[24]。QCM 的工作原理是：基于膜（大部分为金属）厚的变化可以从实时监测的石英晶体的振动频率的变化得出，沉积膜的质量和频率之间遵从一个简单的 Sauerbry 等式，即

$$\Delta_{\text{mass}} = C \times \frac{-\Delta F}{n}$$

式中，C 为常量，对于沿 AT 切割、5 MHz 频率的晶体，其值为 17.7 ng/cm^2；Δ_{mass} 为面均质量（ng/cm^2）。对该等式的推导做了如下几个假设[25]：①所吸附的膜是一种刚性材料，在振动过程中不发生相对滑动；②膜的质量相对于晶体的质量可以忽略不计。在液体环境中运行的 QCM 已经被实现[26]，但做定量分析尤其是对黏弹性材料的定量分析还存在很大的困难[25,27]。这是因为在液体环境下，所测得的质量只是一种表观的质量，其体现的是膜的质量、吸附的溶液及黏弹性的改变而引起表观质量的改变等因素的综合结果[25]。由于 QCM 无法明确区分由质量或是黏弹性变化所导致的频率变化，Hucks 小组和 Chilkoti 小组都只能得到一条频率下降的曲线，但不能给出一个定量的解释[21,22]。如何将频率的变化转化为厚度和质量的变化是用 QCM 定量研究 SI-ATRP 的动力学过程的关键所在。

最近，我们在 QCM 上进行了原位 SI-ATRP 研究，发现了频率的变化值和相应干态下的接枝层膜厚（由椭圆偏振光谱仪测得）之间存在一个简单的线性关系[28]。研究发现，单体种类、高分子链密度和聚合速率对频率-接枝层膜厚（F-T）线性关系有着不同程度的影响。基于 F-T 线性关系和实时在线监测能力，我们能够将石英晶体的频率变化直接转化为干态的膜的厚度，从而进一步定量地研究 SI-ATRP 的动力学过程并实现纳米水平上对膜厚的控制。

该研究的另一个重要发现是 SI-ATRP 的可重复性有限。因此，QCM 实时监测膜的增长在过程控制中将会有非常重要的应用。QCM 相对于传统的“批次模式”（batch mode）方法，在研究 SIP 的动力学方面有很大的优势：QCM 可以实时在线监测聚合反应的过程，而且其具有很高的时间分辨率（0.5s），而传统的“批次模式”方法至少要间隔 10 min 才能测量一个样品。因此，QCM 在时间分辨率上要比“批次模式”方法高出三个数量级。对于用一价铜体系的 SI-ATRP 而言，引发阶段容易受到条件的影响，尤其是在没有加入失活剂（二价铜）或体相自有引发剂时，实验的可重复性较差。这与文献实验结果一致[18]。因此，严格地来说，ATRP 只是一种假活性的聚合机理[29]。这些因素将会影响 SI-ATRP 技术在实际中的应用。例如，在纳米器件加工工艺中，要求在纳米尺寸上精确控制沉积膜的厚度[15,16]。由于缺乏实时监测的手段，人们通常采用“批次模式”的方法制备一系列的样品，测量不同时间段的膜厚得到聚合反应时间和膜的厚度

的经验曲线，然后根据经验曲线控制膜的厚度。我们的研究表明，实际操作中背离经验曲线的可能性非常大[28]。因此，传统的方法难以准确控制沉积膜的厚度。基于 *F-T* 的线性关系，通过 QCM 实时监测聚合反应过程，当 $\Delta F/n$ 达到预期值时，停止反应。这种方法可以实现在纳米尺寸上对膜厚的精确控制。此外，QCM 作为一种实时监测手段，用于控制一些非可控性自由基聚合反应（free radical polymerization，FRP），这些聚合反应一般条件温和，而且在工业上有很大的实用价值[30]。

另外，在本研究中，椭圆偏振仪（ellipsometry）的接枝层膜厚测量是获得 *F-T* 线性关系的另一个关键因素。椭圆偏振仪已被广泛地应用于半导体工业，在测量膜厚方面有排他性的优点，尤其是光谱型多角度椭圆偏振仪（varied angle spectroscopic ellipsometry，VASE）。遗憾的是，该仪器虽然在国内已有一定的数量（近年来积累到 100 多台①），但目前还没有设置合适的课程，作为终端使用人员在面临新问题时没有可咨询及获得帮助的途径，从而使仪器的潜力还远未开发出来。该类仪器主要从美国、德国、法国、韩国进口，耗资巨大。与本课题直接相关的问题是：我们测定的是气-固界面下的光学膜厚，即干膜厚，而现实中 QCM 感应的是湿膜厚，二者存在差异。虽然何建安等发现的频率与厚度的公式[28]为经验公式，干膜厚的使用并不影响它在 SIP 动力学分析中的应用，但是通过液体槽测量的湿膜厚显然能提供更多的信息。我们发现，椭圆偏振仪生产商提供的模型并不能很好地模拟液态下的高分子膜厚，这主要是因为过去用于研究椭圆偏振测量的膜多为通过真空镀膜、匀胶镀膜或传统的“移植到”方法镀膜，所得到的膜的可控程度有限。SIP，尤其是可控的 SIP，如 SI-ATRP 则可提供多个可调节参数（密度、厚度、光学性质等），从而为数学模型的建立提供了数据指导。这方面的工作目前正在进行中。

概括地说，SIP 能提供高性能的表面膜，但需要通过 QCM 和椭圆偏振仪的表征来进行相关研究，尤其是动力学方面的研究，以期提高制备膜的质量；另外，SIP 制备的膜可促进对 QCM 工作机理的研究，以及椭圆偏振模型建立的研究等，这方面的研究需要物理学、机电一体化工程师等多方面人员的参与。如果高分子科学工作者能以更主动、积极的姿态参与、推动与其他领域研究人员的互动，SIP 和 QCM、椭圆偏振仪之间应该是相互促进的发展关系，并且有 1+1 大于 2 的效果！

[**致谢**] 研究工作得到了国家自然科学基金（20644001，10502001）和北京大学“985”启动经费等的支持。

① 不完全统计数据（个人通讯获得）。

参 考 文 献

[1] Advincula R C, Brittain W J, Caster K C, Ruhe J. Polymer brushes: synthesis, characterization, applications. Weinheim: Wiley-VCH, 2004

[2] Edmondson S, Osborne V L, Huck W T S. Chem. Soc. ReV., 2004, 33: 14～22

[3] Jennings G K, Brantley E L. Adv. Mater., 2004, 16: 1983～1994

[4] Pyun J, Kowalewski T, Matyjaszewski K. Macromol. Rapid Commun., 2003, 24: 1043～1059

[5] Tsujii Y, Ohno K, Yamamoto S, Goto A, Fukuda T. Adv. Polym. Sci., 2006, 197: 1～45

[6] Zhao B, Brittain W J. Prog. Polym. Sci., 2000, 25: 677～710

[7] Jeon N L, Choi I S, Whitesides G M, Kim N Y, Laibinis P E, Harada Y, Finnie K R, Girolami G S, Nuzzo R G. Appl. Phys. Lett., 1999, 75: 4201～4203

[8] Zhou F, Liu W M, Hao J C, Xu T, Chen M, Xue Q. J. Adv. Funct. Mater., 2003, 13: 938～942

[9] Perruchot C, Khan M A, Kamitsi A, Armes S P, von Werne T, Patten T E. Langmuir, 2001, 17: 4479～4481

[10] Duan H W, Kuang M, Wang D Y, Kurth D G, Mohwald H. Angew. Chem., Int. Ed., 2005, 44: 1717～1720

[11] Ma H, Hyun J, Stiller P, Chilkoti A. Adv. Mater., 2004, 16: 338～341

[12] Fan X W, Lin L J, Dalsin J L, Messersmith P B. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127: 15843～15847

[13] Tugulu S, Arnold A, Sielaff I, Johnsson K, Klok H A. Biomacromolecules, 2005, 6: 1602～1607

[14] Xiao D Q, Wirth M J. Macromolecules, 2002, 35: 2919～2925

[15] Zhou F, Zheng Z, Yu B, Liu W, Huck W T S. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128: 16253～16258

[16] von Werne T A, Germack D S, Hagberg E C, Sheares V V, Hawker C J, Carter K R. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125: 3831～3838

[17] Rutenberg I M, Scherman O A, Grubbs R H, Jiang W R, Garfunkel E, Bao Z. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126: 4062～4063

[18] Matyjaszewski K, Miller P J, Shukla N, Immaraporn B, Gelman A, Luokala BB, Siclovan T M, Kickelbick G, Vallant T, Hoffmann H, Pakula T. Macromolecules, 1999, 32: 8716～8724

[19] Ma H, Wells M, Beebe Jr T P, Chilkoti A. Adv. Funct. Mater., 2005, 16: 640～648

[20] Prucker O, Ruhe J. Macromolecules, 1998, 31: 602～613

[21] Moya S E, Brown A A, Azzaroni O, Huck W T S. Macromol. Rapid Commun., 2005, 26: 1117～1121

[22] Ma H, Textor M, Clark L R, Chilkoti A. Biointerphases, 2006, 1: 35～39

[23] 姚守拙. 压电化学与生物传感. 长沙: 湖南师范大学出版社, 1997

[24] Liu Y, Yu X, Zhao R, Shangguan D H, Bo Z Y and Liu G Q. Biosensors and Bioelectronics., 2003, 19, 9～19

[25] Höök F, Vörös J, Rodahl M, Kurrat R, Böni P, Ramsden J J, Textor M, Spencer N D, Tengvall P, Gold J, Kasemo B. Colloids Surf. B., 2002, 24: 155～170

[26] Ward M D, Buttry D A. Science, 1990, 249: 1000～1007

[27] Rodahl M, Hook F, Krozer A, Brzezinski P, Kasemo B. ReV. Sci. Instrum., 1995, 66: 3924～3930

[28] He J, Wu Y, Wu J, Mao X, Fu L, Qian T, Fang J, Xiong C, Xie J, Ma H. Macromolecules, 2007, 40: 3090～3096

[29] Jones D M, Huck W T. S. Adv. Mater., 2001, 13: 1256～1259

[30] Moad G, Solomon D H. The chemistry of free radical polymerization, 1st ed. New York: Pergamon, 1995

点击化学在高分子科学中的应用

张　清

（上海交通大学化学化工学院　上海　200240）

目前，高分子化学发展的一个重要趋势是有机合成化学和高分子化学的交叉汇聚，把有机化学的设计观念和实用的方法应用到高分子合成中来。在过去的60年里，有机化学通过改变分子的三维结构和官能团的位置，发展出了在分子水平上精确控制小分子物理性质和它们同生物分子间相互作用的能力。近年来，合成高度功能化和结构明确可控的高分子材料越来越受到重视，材料科学、生命科学和高分子物理的基础研究对高分子结构控制提出了更加严格的要求。实现复杂和结构明确可控高分子材料的合成是高分子化学面临的重大挑战，也是高分子化学发展的新机会。另外，纳米科技的发展也要求有机合成化学扩展到纳米尺度。发挥有机化学和高分子化学的协同优势，创造性地精确控制高分子的结构和官能团位置，将对材料科学、生命科学和纳米科学产生深刻影响[1]。

高分子与小分子之间的显著不同体现在相对分子质量分布、官能团数目和提纯方法上。把有机反应应用到高分子合成中并不是一种简单的嫁接。普通的有机反应用于高分子制备会产生许多问题，如果用一个产率大于95%的有机化学反应（很好的有机反应）对高分子进行聚合后修饰，因为要在同一个高分子链上进行大量的反应，会造成产物纯度的降低和结构控制的困难，这对高分子合成来说是致命的，因为高分子不能像有机小分子那样进行有效的分离和提纯。要达到高度的结构控制，在高分子上进行聚合后修饰需要近乎完美的反应和定量的产率，点击化学的发现就提供了这种可能[1]。

点击化学的概念是由 Kolb、Finn 和 Sharpless 在 2001 年提出的[2]。点击化学并不局限于一种新的合成方法，它是有机合成化学的一种新的观念或哲学，这种新思想的产生是受到生物中运用相对少数的单体和少数有效的反应合成高度复杂生物系统的激发。点击化学的定义是利用少数近乎完美的反应，通过有效的、模块化的途径合成多样化的化合物，加速发现和优化过程。虽然这种化学最初是作为有机合成的新观念提出，并首先应用于生命科学中[3~5]，但是这一思想在高分子和材料科学领域也已经显示出了巨大的应用前景[6,7]。

点击化学的观念是通过点击反应来实现的，这些近乎完美的化学反应具备以下特点：容易得到的模块化反应物、无害的反应溶剂、高的反应产率、无害的并

容易去除的副产物（无须色谱分离）、反应对空气和水不敏感、对其他官能团的高度相容性、反应具有区域和立体的选择性。符合这些要求的反应有 1,3-偶极环加成反应[8~10]、Diels-Alder 杂环化反应[11~13]、环氧化物和氮丙啶的亲核开环反应[14]等。

到目前为止，最广泛使用的点击反应是铜催化有机叠氮化合物和炔烃的 1,3-偶极环加成反应[5,15,16]。点击反应近乎完美的特点起源于反应具有大的热力学推动力（$\Delta H^{\circ}=-55\sim-45$ kcal/mol），同时结合了高的动力学障碍。叠氮和炔烃官能团能方便地被引入到分子中，尽管存在巨大的热力学推动力，有机叠氮化合物和炔烃在各种生物和有机反应条件下表现出本质性的反应惰性。它们对氧气、水和多数的有机合成条件不敏感。在一般的条件下，这些官能团在分子中经过多步反应后，仍然能保持原状不受影响。特别是有机叠氮化合物，虽然热力学上有利于叠氮化合物的分解，但是因为高的动力学障碍，叠氮基团能在多数反应条件下保持惰性隐藏在分子中，直到好的亲偶极分子出现。大的热力学推动力和高的动力学障碍，有效地抑制了副反应的产生，使反应具有高的产率和近乎完美的化学选择性。

在 20 世纪 60 年代，Huisgen 就对有机叠氮化合物和炔烃的 1,3-偶极环加成反应进行过深入的研究。由于动力学上的障碍，叠氮化合物和炔烃的 1,3-偶极环加成反应一般需要较高的反应温度和较长的反应时间，反应通常导致 1,4-和 1,5-区域异构体混合物的生成［图 1(a)］[17]。直到 2002 年，Sharpless[8~10]和 Meldal[18]分别独立发现了铜的炔化物和有机叠氮化物之间异常好的反应能力，同时铜催化剂显著改善了反应的区域选择性，使 1,4-区域异构体成为唯一的反应产物，在室温就能进行反应，铜催化的反应速度是原来的 10^7 倍，对各种官能团和溶剂有很好的相容性，定量反应得到的产物基本上不需要提纯［图 1（b)］。在这以后，铜催化的叠氮与炔烃的 1,3-偶极环加成反应成为一种最可靠的共价键连接复杂分子的方法。

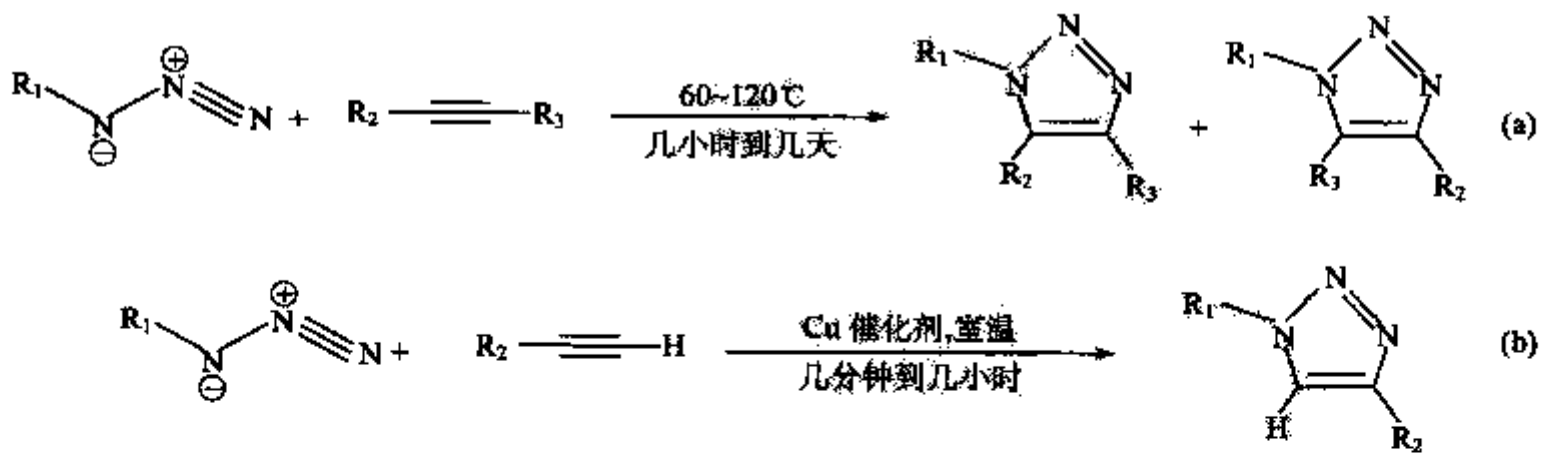


图 1　炔键和叠氮的反应

2004 年，Hawker、Folin 和 Sharpless 首先报道了这种化学方法在高分子合成中的应用[19]。在过去的三年里，点击化学在高分子和材料领域得到广泛的应用，与此有关的文章如雨后春笋般涌现，目前仍处在高速上升期。从 2006 年开始，已有多篇关于有机叠氮化合物和炔烃的 1,3-偶极环加成反应机理和应用的综述发表[15,16]，完全聚焦点击化学在高分子和材料科学中应用的综述也已在 2007 年上半年出现[6,7]。本研究以铜催化的叠氮炔烃 1,3-偶极环加成反应为主，就点击化学在高分子科学中的应用进行综合介绍，以方便高分子界的同行更好地了解这一新的发展。

1. 点击化学作为一种高分子主链的连接方法

近年来，活性自由基聚合（LRP）和开环易位聚合（ROMP）的发展为精确控制的高分子合成提供了简单而有效的方法。同传统的负离子活性聚合相比，这些合成方法的反应条件比较容易，不需要严格的无水、无氧和高纯度的单体；这些可控的链增长方法可得到具有相对分子质量分布窄、相对分子质量和末端官能团确定的高分子。这些新聚合方法的出现也使合成高度规整的高分子材料不再是少数经过专门训练的专家才能完成的工作。点击化学和活性自由基聚合（LRP）被广泛地结合起来应用于合成嵌段共聚物和高分子侧链的功能化。

嵌段共聚物因为具有很好的自组装能力，因此它是智能材料的重要结构单元之一。末端连接两个高分子是合成嵌段共聚物的有效方法，这避免了连续聚合和大分子引发剂方法的局限。但是，过去通过末端基团连接两个高分子是很困难的，因为高分子末端基团固有的低浓度，并且高分子链作为空间位阻遮蔽了末端基团的反应，末端基团的反应活性被降低了。点击化学具有高效和相容的特点，被广泛用于末端连接两个不同的线性高分子链形成嵌段共聚物[20~22]；同时，高分子末端的点击化学也是在高分子中引入荧光标记分子[23~25]、将高分子固定在固体表面的有效方法之一。

最近有许多关于结合可控自由基聚合和点击化学进行高分子末端连接的报道。Barner-Kowollik 和 Stenzel 制备了带炔和叠氮的链转移剂，用可逆加成-断裂链转移（RAFT）反应合成末端带炔和叠氮的聚苯乙烯和末端带叠氮的聚乙酸乙烯酯，炔键和叠氮在聚合过程中能完好无损地被保存下来。通过铜催化的叠氮炔烃 1，3-偶极环加成反应（CuAAC）在温和的条件下连接两个完全不同的高分子，得到了相对分子质量分布很窄的聚苯乙烯-聚乙酸乙烯酯嵌段共聚物，他们认为这是结合可逆加成-断裂链转移反应和高度正交的点击化学合成嵌段共聚物的第一个成功例子（图 2）[20]。

Tunca 报道了点击化学铜催化的叠氮炔烃 1,3-偶极环加成反应（CuAAC 反

应）和 Diels-Alder 反应一锅法原位合成 ABC 三嵌段聚合物的方法（图 3）。通过合成末端带炔键、叠氮、共轭二烯（4π 体系）和亲双烯体（2π 体系）的高分子母体，除聚乙二醇外，所有的高分子母体都是通过活性聚合方法得到的。作者合成了聚乙二醇-聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯和聚己内酯-聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯三嵌段聚合物。这种模块化的合成方式能快速得到具有不同化学组成和拓扑结构的高分子[26]。

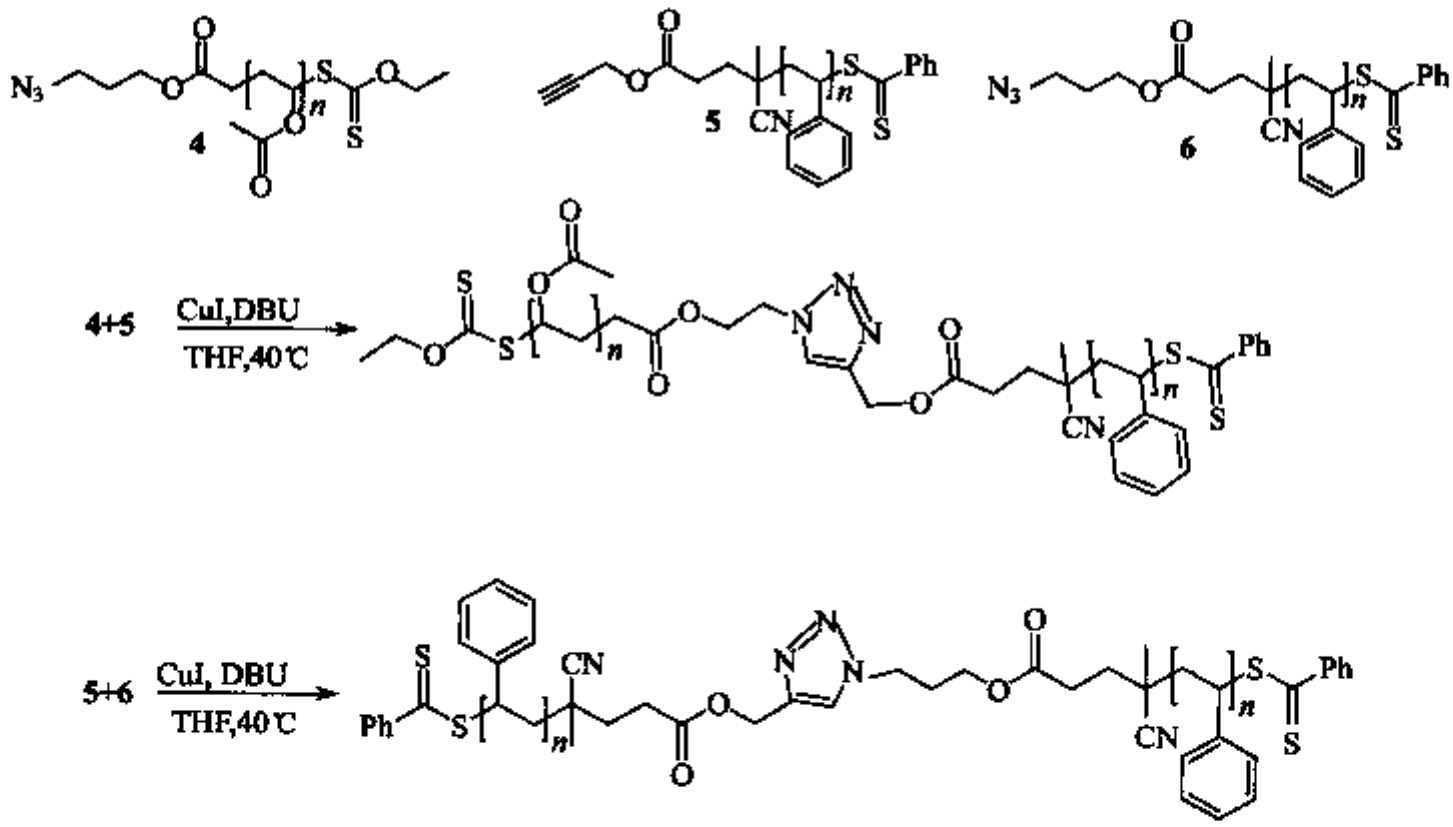


图 2　可逆加成-断裂链转移和高度正交的点击化学合成嵌段共聚物

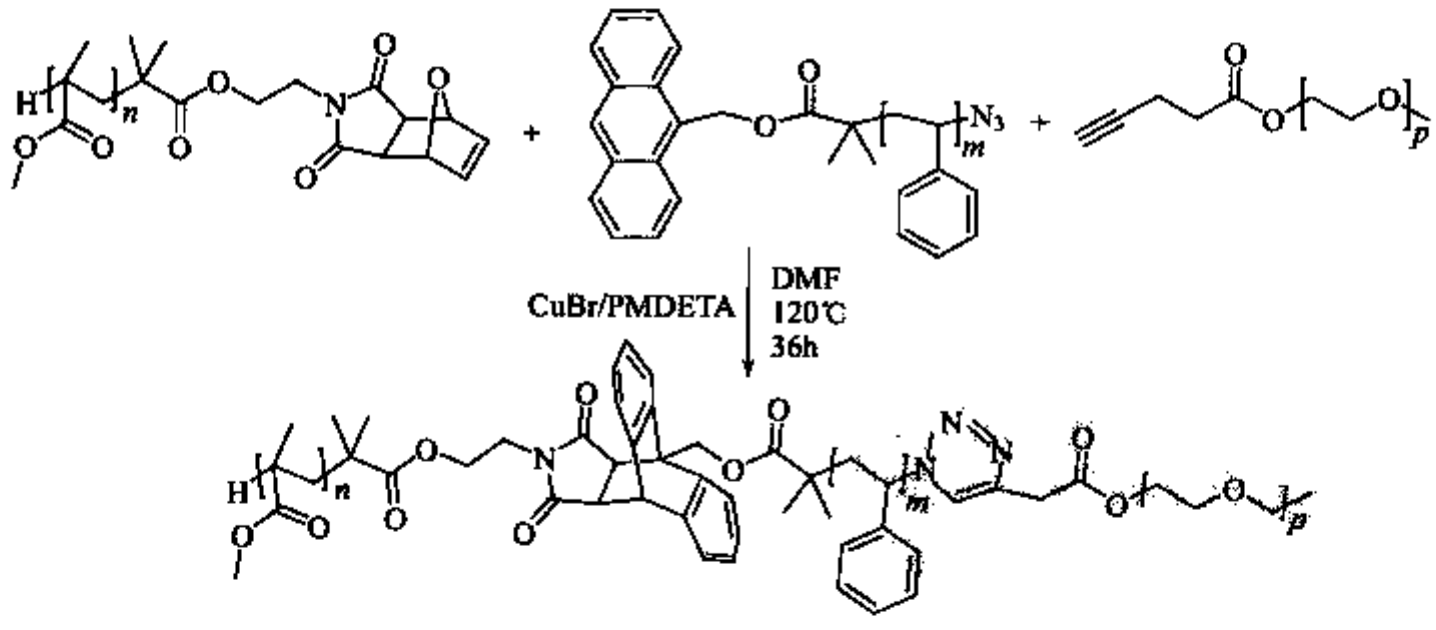


图 3　点击化学和 Diels-Alder 反应一锅法合成 ABC 三嵌段聚合物的方法

环状高分子因为具有特殊的拓扑结构和物理性质，故一直是高分子合成中的

重要目标，虽然已有多种合成方法，但是由于存在低产率、竞争的副反应等问题，使得大环高分子产物需要冗长的分离和提纯过程。同时，已有的合成方法也不能提供具有窄的相对分子质量分布、确定相对分子质量和功能化的环状高分子。Grayson 运用 ATRP 聚合方法和叠氮炔烃的 1,3-偶极环加成反应在稀溶液中分子内成环有效地合成了环状聚苯乙烯高分子，避免了繁复的分离和提纯步骤(图 4)[27]。

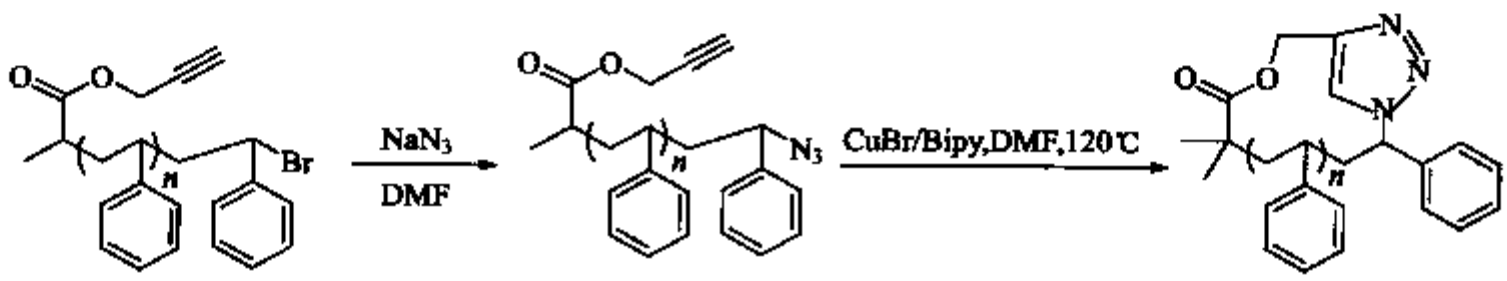


图 4 运用 ATRP 和叠氮炔烃 1,3-偶极环加成反应合成环状聚苯乙烯高分子

2. 点击化学应用于高分子侧链的功能化

在高分子合成化学里，许多聚合反应对单体上的官能团有限制，特别是活性聚合方法，因为考虑到催化剂、反应条件和单体官能团的相容性，所以对单体的选择有严格的要求。许多官能团必须通过聚合后修饰加上去，这样高分子的聚合后功能化就非常重要。高分子的聚合后功能化，也是利用一种高分子主链快速合成多样化材料的途径。因为要把大量的配体接到高分子链上去，聚合后修饰要求使用高效的耦合反应，才能得到规整的产物；同时，这些反应必须不影响主链的完整性。另外，许多高分子具有比较小的溶解度，高分子的聚合后修饰经常不能在均相溶液中进行，因此非常需要能在异相中高效进行的耦合反应。利用点击化学进行聚合后功能化已有大量的报道，许多工作是以可控聚合的高分子主链为基础，在其侧链上进行点击化学，这些可控聚合方法包括原子转移自由基聚合(ATRP)[28~30]、氮氧稳定自由基聚合（NMP)[31,32]、可逆加成-断裂链转移(RAFT)[33]、开环易位聚合（ROMP)[34,35]、活性阳离子开环聚合[35,36]和阴离子开环聚合方法[37~40]。也有在普通的自由基聚合[41,42]和钯催化的逐步聚合产物[43]上进行聚合后功能化的例子。

Matyjaszewski 用点击化学对原子转移自由基聚合反应得到的高分子产物侧链进行修饰（图 5)，发现甲基丙烯酸 3-叠氮基丙酯在 ATRP 条件下聚合得到了很好的相对分子质量控制和相对分子质量分布，高分子侧链上的叠氮基团能完好地保存下来。产物高分子在室温下同功能化的炔烃高效地反应得到多种支链功能化的高分子，高分子侧链上的叠氮基同小分子有机叠氮化合物相比表现出增强的

反应活性。他们还发现，用甲基丙烯酸 2-炔丙酯单体进行 ATRP 聚合，只能得到高分散性、相对分子质量呈多峰分布的高分子，在高转化率条件下形成交联的网状结构。他们认为可能是侧链上的炔烃介入了 ATRP 聚合反应[29]。

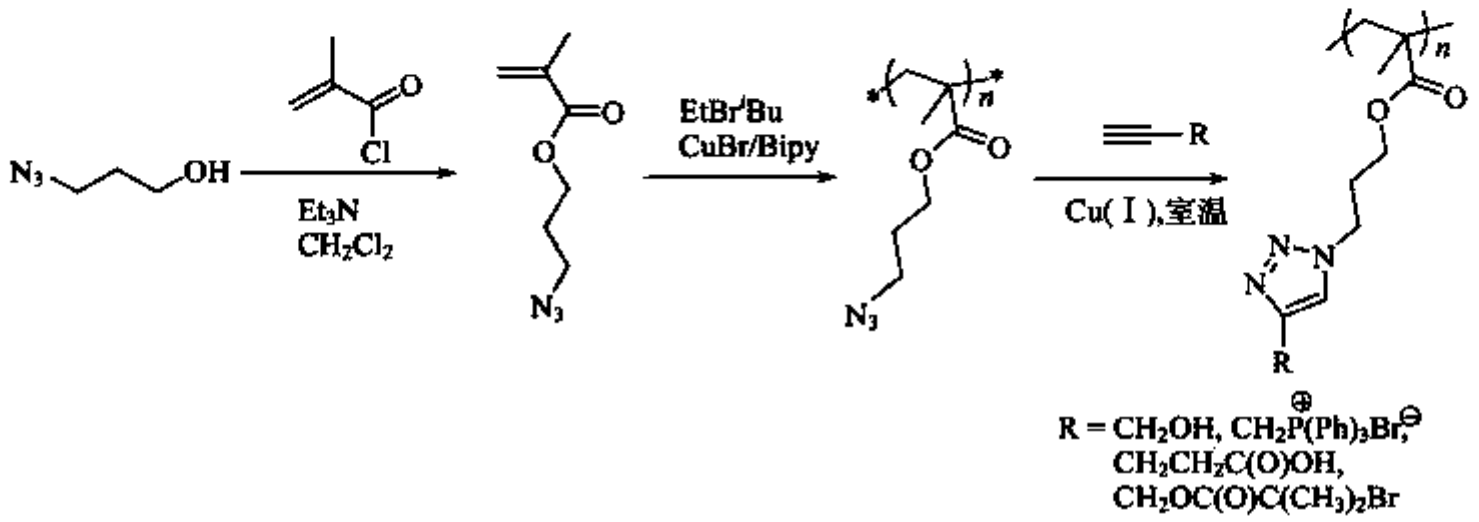


图 5　聚甲基丙烯酸酯侧链上的功能化

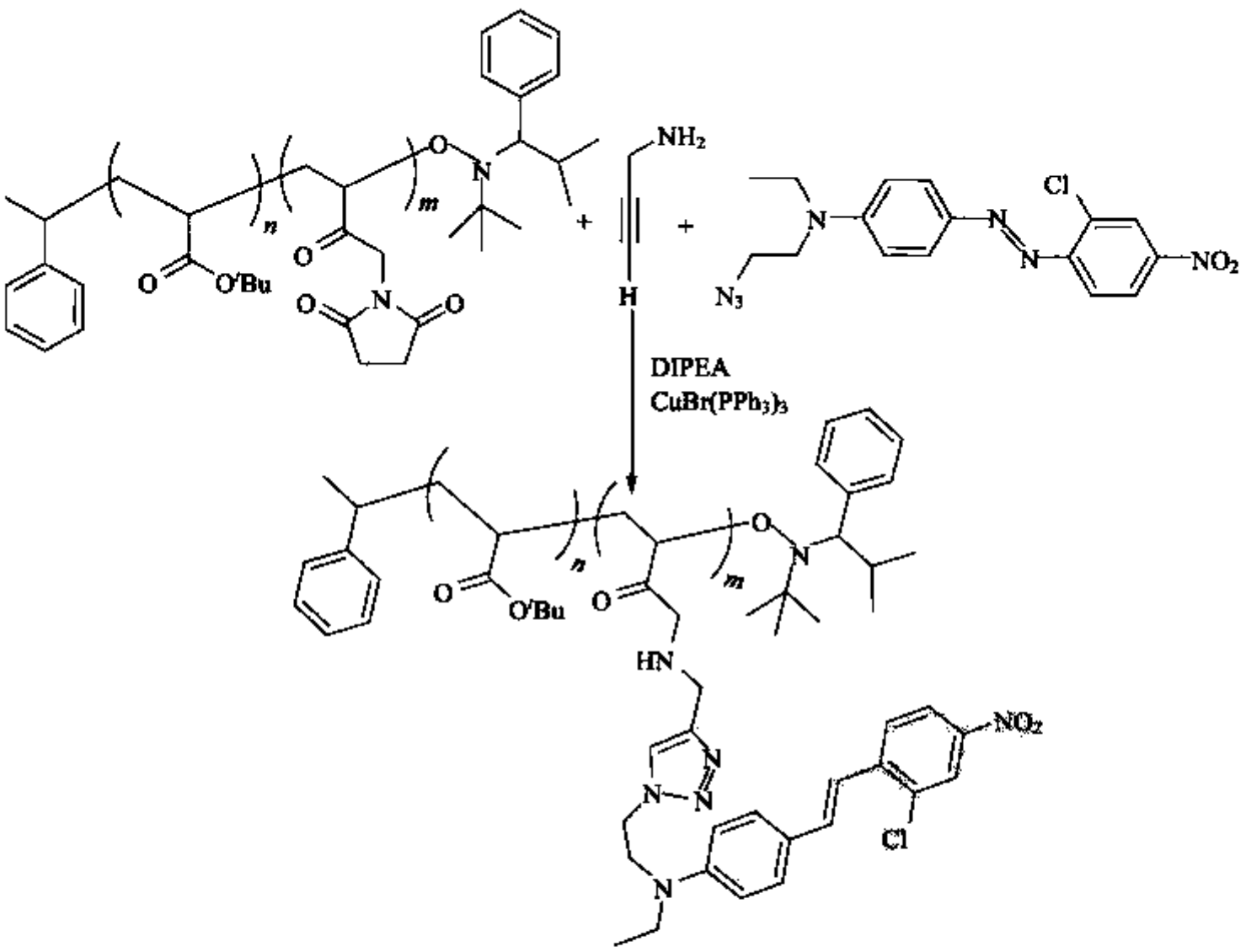


图 6　高效的组合方式阶梯合成多功能高分子

Hawker 用氮氧稳定自由基聚合反应合成多种嵌段共聚物（图 6），然后用

点击化学、酯化和酰胺化反应，以高效的组合方式，阶梯或同步合成多功能高分子，改变了传统的多步合成方法，展示了通过正交的反应同时进行高分子多种功能化的途径[32]。应用同样的方法还成功地合成了胶束和壳交联的纳米颗粒[33]。

3. 与点击化学相关的新单体和新高分子

点击化学作为环加成聚合反应已有许多报道，叠氮和炔烃的 1，3-偶极环加成反应是一个很好的聚合反应。Reek 用点击化学合成了一系列新的含芴共轭高分子，制备了芳基的叠氮化合物，它们同烷基叠氮化合物一样具有很好的反应活性，聚合反应可以在室温或更低的温度下进行。新的共轭高分子表现出蓝色的荧光，并且不受高分子链增长的影响 [图 7(a)][44]。Zhu 用点击化学作为聚合反应合成带全氟环丁烷的高分子，其具有相对较低的多分散性、好的热稳定性，并能溶于常见的有机熔剂 [图 7(b)][45]。Hawker 报道了模块化合成一系列乙烯基三唑单体，并用可逆加成-断裂链转移均聚或共聚得到一系列具有特殊物理性质的高分子 [图 7(d)][46]。

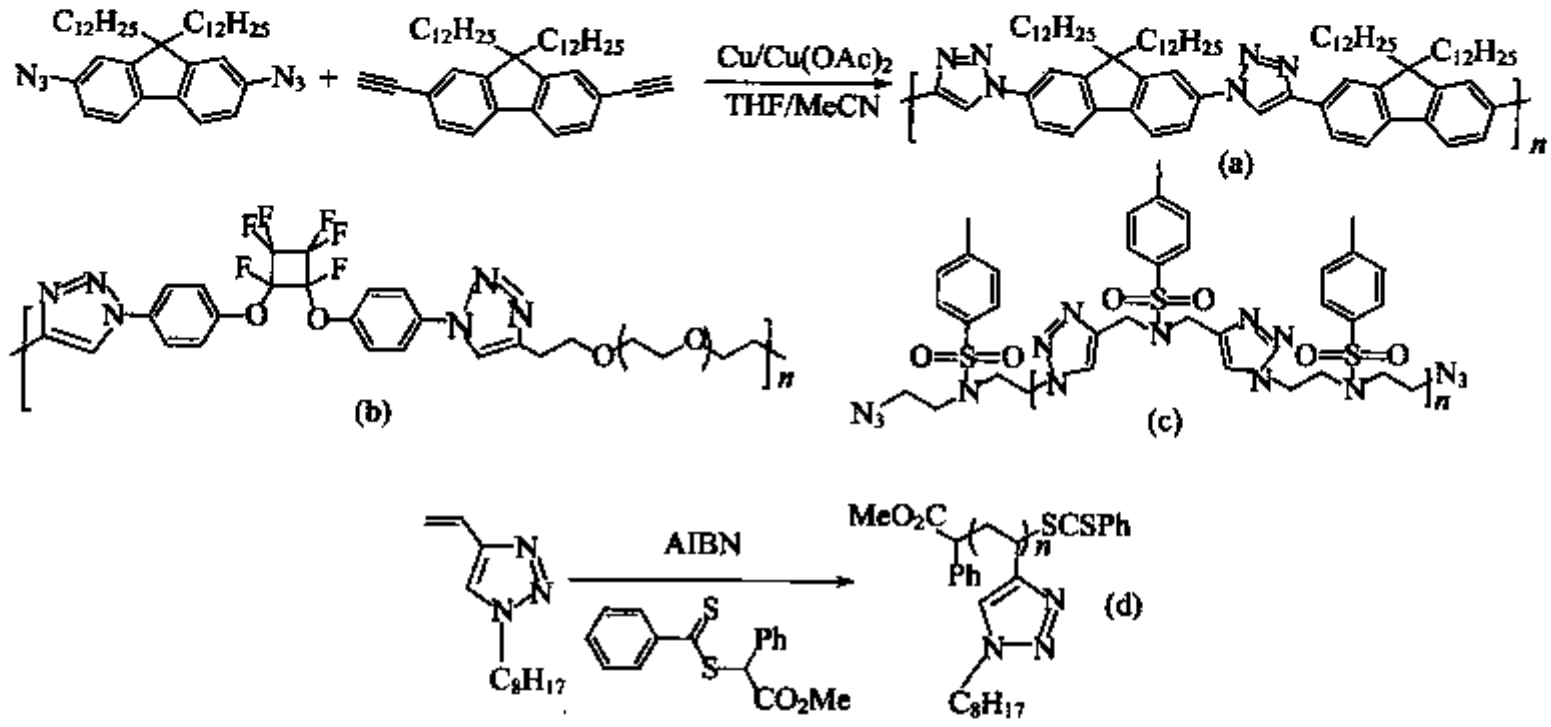


图 7 叠氮和炔烃的 1,3-偶极环加成反应作为聚合反应

4. 点击化学应用于树枝状分子和星状分子的合成

树枝状分子是高度规整和具有规律分叉的球状结构高分子，是设计具有生物活性和光电性能高分子的理想平台。由于反应高效、对各种官能团的相容性和产

物分离步骤简单，点击反应被广泛应用在合成树枝状分子和超支化高分子[47~56]。因其有效的反应，在某些树枝状分子合成中甚至连提纯步骤都不需要。CuAAC反应也被用来对树枝状分子和超支化分子进行末端修饰，它能在树枝状分子平台上连接几乎任何基团，使其在温和条件下，大量制备复杂的树枝状分子库成为可能。

Astruc最近报道了周边含81个二茂铁的树枝状分子，其第三代树枝状分子用CuAAC反应通过117个三唑连接起来[57]。这类有机金属树枝状分子具有显著的树枝化效应，可以用作含氧阴离子和过渡金属阳离子的化学传感器。CuAAC反应也被用来合成带有不同种类化学官能团的树枝状分子，如带有16个D-甘露糖和两个香豆素衍生物荧光发色团的树枝状分子，这种具有两种截然不同功能的树枝状分子被用在标准的红细胞凝聚化验中，同单一荧光标志的D-甘露糖相比，其显示出240倍的活性，转化成每一个D-甘露糖，则具有15倍的活性（图8）[52]。

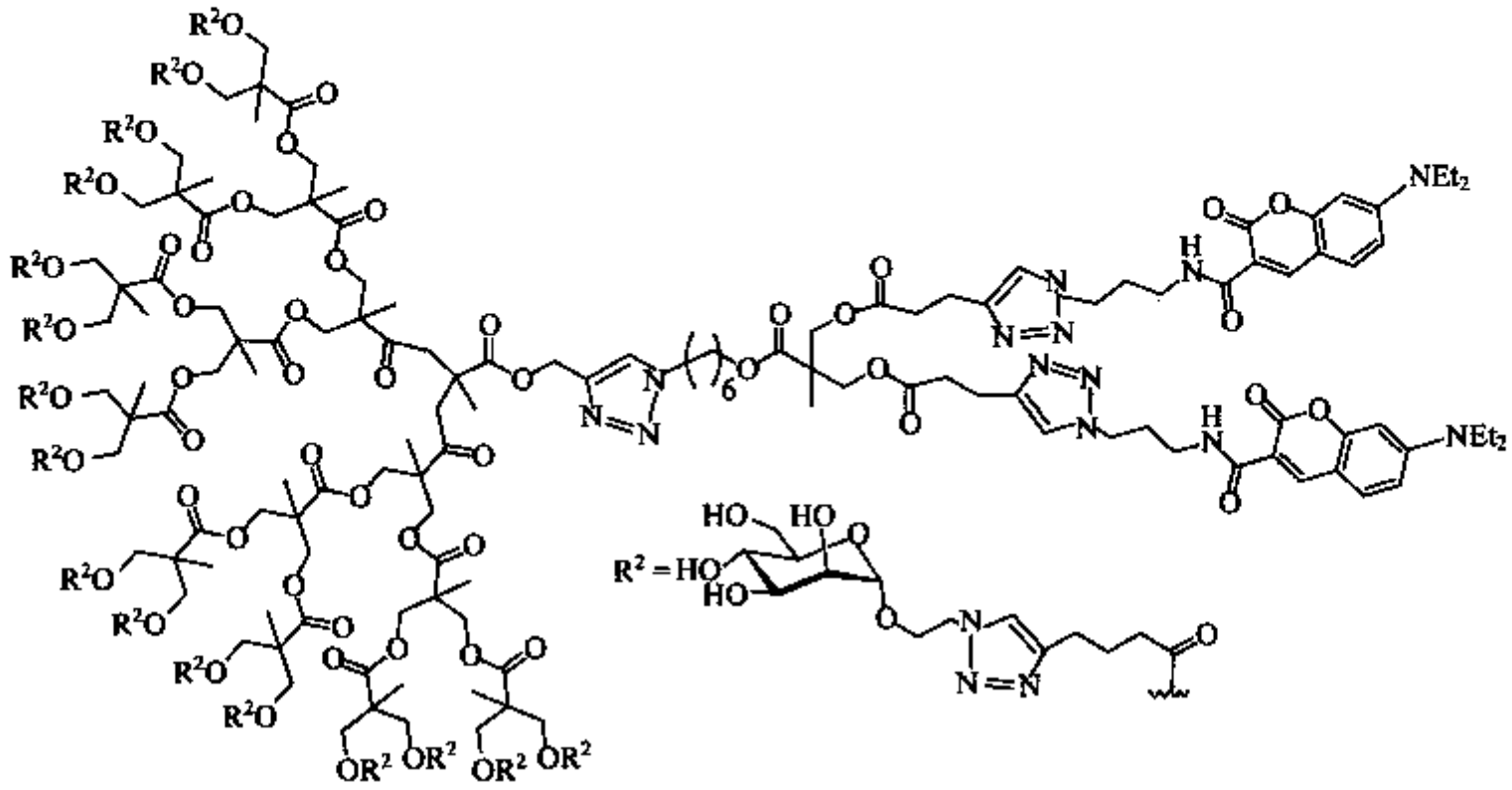


图8 带有16个D-甘露糖和两个香豆素衍生物的荧光发色团的树枝状分子

Hawker和Frechet报道了树枝化线性高分子的合成方法，用CuAAC反应把Frechet树枝状分子有效地连接到乙炔基聚乙烯高分子上（图9）[53]。发现线性高分子侧链同Frechet树枝状分子间的反应速度随树枝状分子的代数增加而减小。第一代和第二代能完全反应，第三代有98%的转化率，第四代Frechet树枝状分子则完全不能反应。他们认为，这可能是因为叠氮基团被包裹在苄基醚树枝状分子中，无法进行反应。这项工作为快速和简便地合成树枝化线性高分子提供了快捷的途径。

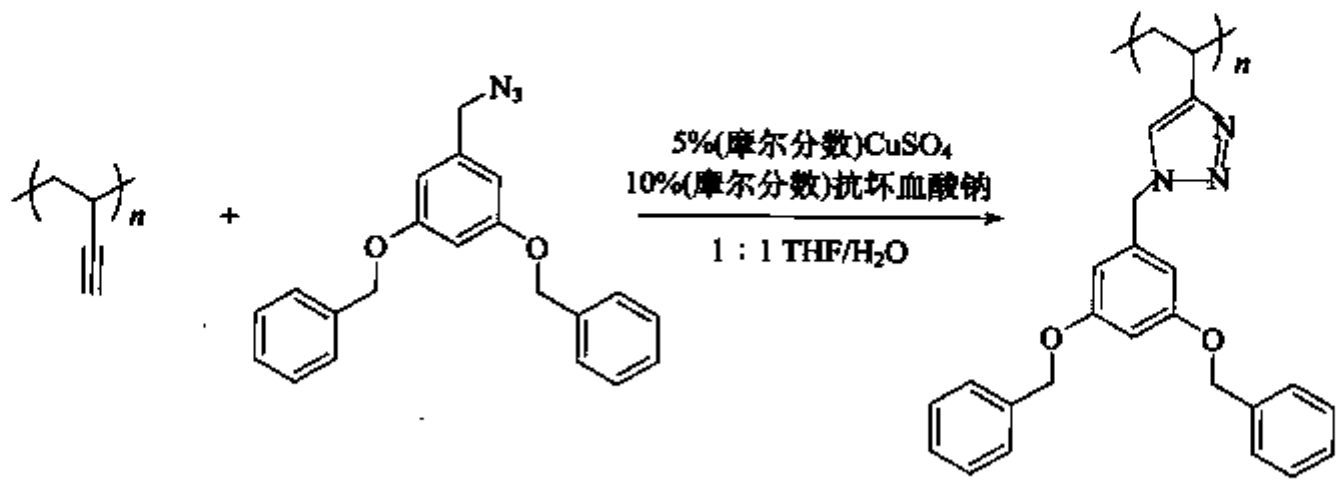


图 9 树枝化线性高分子的合成方法

根据同样的原理，点击反应也被用在合成星状高分子上[58,59]。星状高分子紧凑的球形结构决定了它们具有比较小的黏度，其在许多方面有应用。用传统方法合成星状高分子经常会遇到很多困难，主要是因为线性高分子和多官能团的星状连接分子间的低效率和低产率的反应。Matyjaszewski 结合 ATRP 和点击反应克服了这一困难，合成了三臂星状高分子和四臂星状高分子。他首先合成了末端带叠氮的聚苯乙烯（PS—N_3），然后将其与含三个或四个炔的多官能团化合物进行点击反应，反应能在 3h 内完成，产率分别是 90%和 83%。当聚苯乙烯的相对分子质量增大时，星状高分子（图 10）的产率降低[59]。Monteiro 报道了异臂星状高分子（miktoarm star polymer）和异臂树枝状分子。异臂星状高分子的臂具有不同的化学组成，每一个臂可以具有不同的功能，表现出非常不同的聚集行为，在药物和疫苗的传输、化验诊断和纳米结构方面有许多应用。Monteiro 用 CuAAC 反应合成的异臂星状高分子具有非常规整的结构和非常窄的相对分子质量分布[60]。

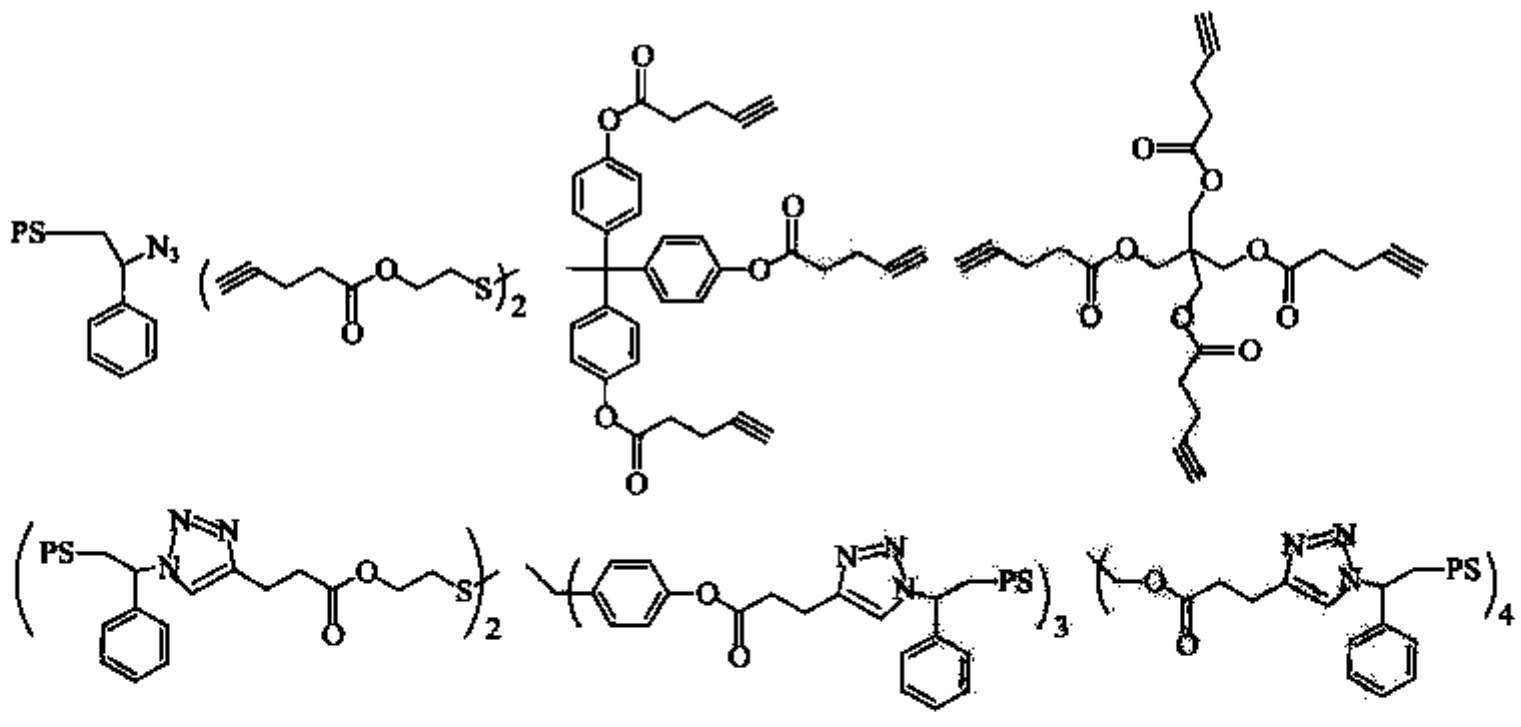


图 10 合成星状高分子示例

5. 点击化学应用于凝胶体和网状化合物的合成

水凝胶高分子被用作药物传递和组织工程的平台，是生物医药中的核心材料。传统的水凝胶高分子的合成是在溶液中通过光聚合水溶性的乙烯基单体形成微米和纳米颗粒，交联亲水的远螯聚合物，如聚乙二醇二丙烯酸酯而得到的。传统的水凝胶高分子合成是建立在不可控制的交联反应如光引发自由基反应之上，得到的是结构不能确定的材料，因而建立网状结构和凝胶高分子物理性质之间的关系非常困难。

凝胶体合成要求反应具有温和的反应条件、官能团的相容性、高效的反应和高产率。点击化学因为合乎这些要求而被用来合成凝胶体和网状物化合物。点击化学引入了可控的交联反应和多样的功能化。Turro 报道了末端叠氮化的远螯聚叔丁基丙烯酸酯与带四炔的交联分子反应生成网状高分子（图 11）[61]。通过进行臭氧降解网状高分子和 GPC 研究，他们发现交联反应非常完全，交联密度几乎达到了理论值。点击化学也被用来交联超分子体系。Hawker 报道了网状的聚乙二醇水凝胶高分子，点击化学的引入使其得到了高的交联密度和多样的功能化水凝胶高分子（图 12）[62]。

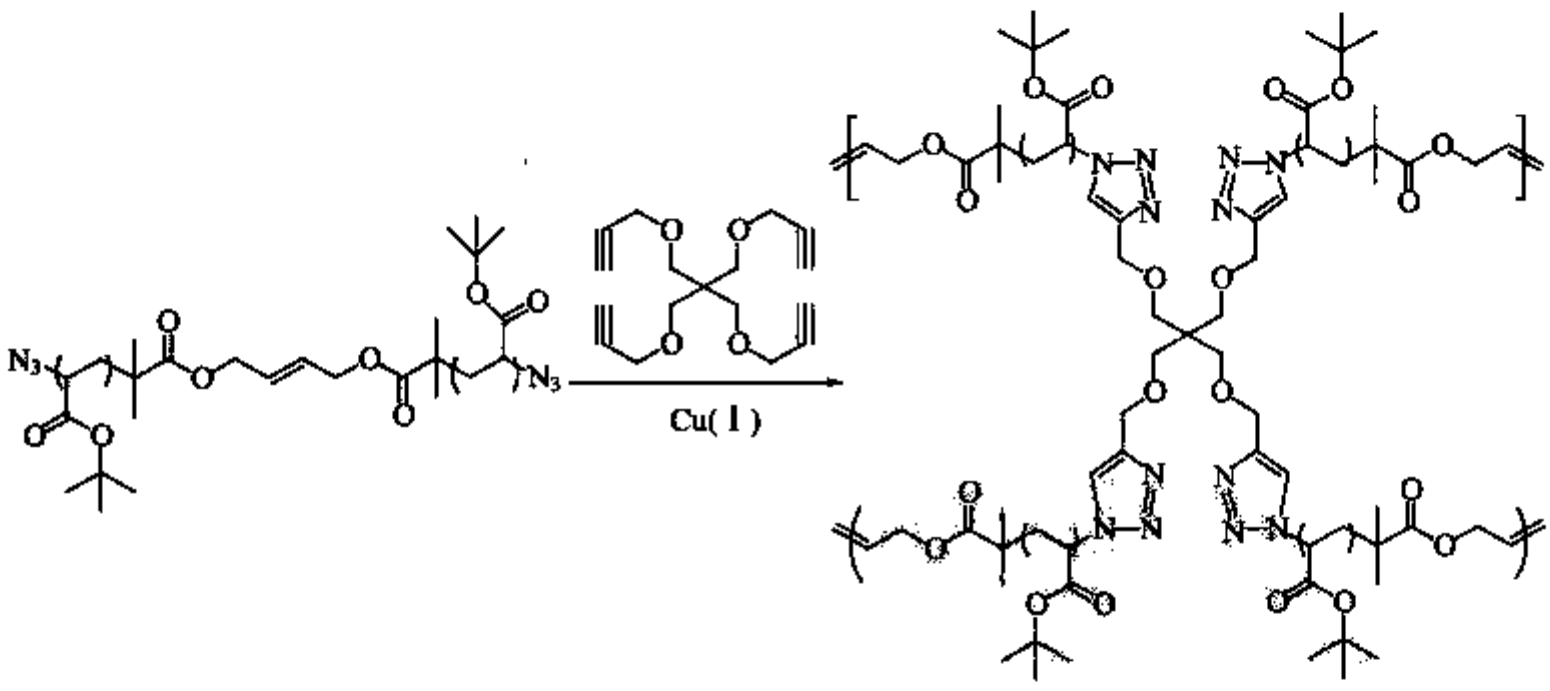


图 11　远螯聚叔丁基丙烯酸酯与带四炔的交联分子反应生成网状高分子

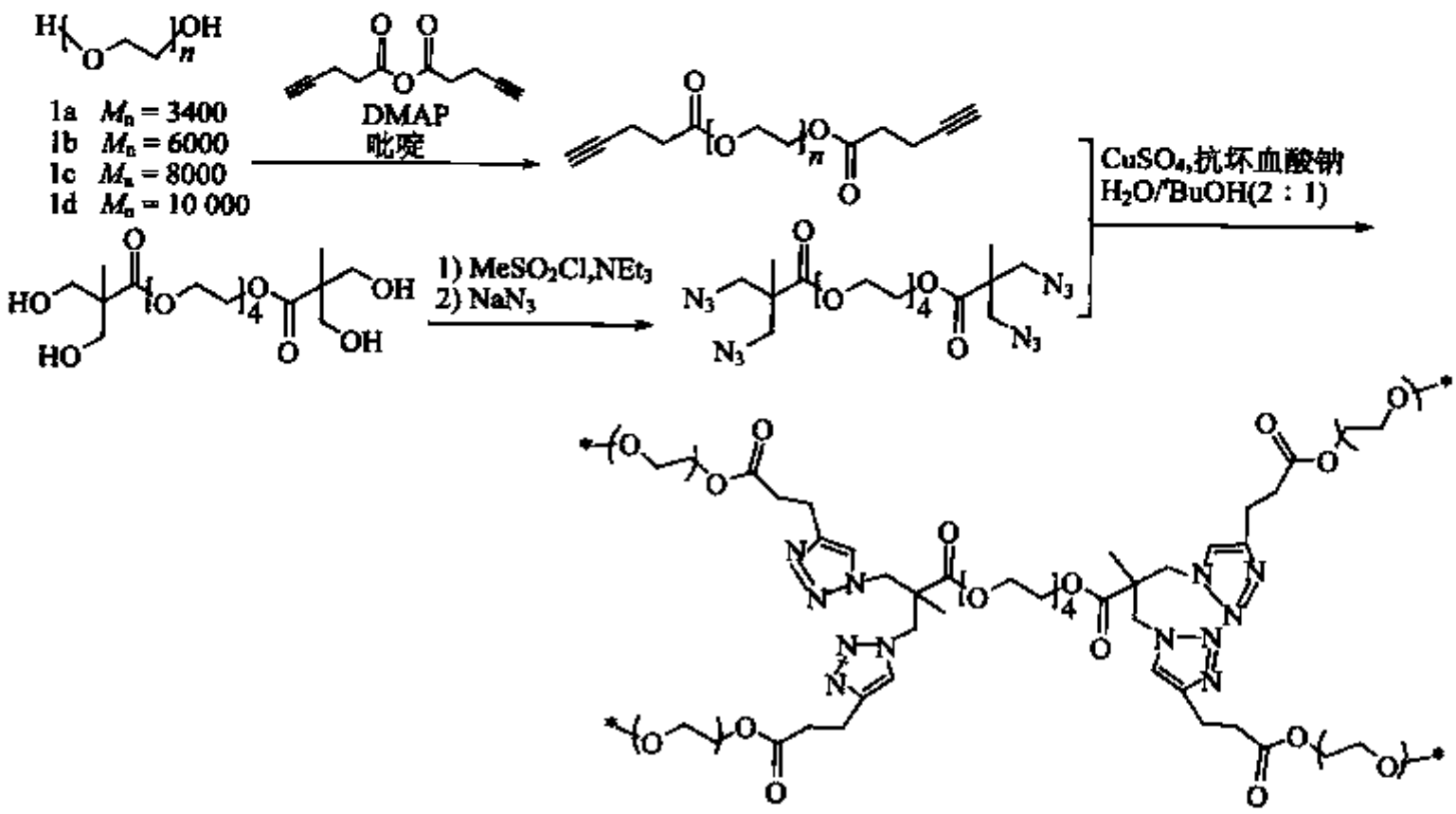


图 12　聚乙二醇水凝胶高分子

6. 点击化学用于生物高分子和生物可降解高分子

点击化学对连接人造的配体和生物分子是非常有用的，因为在点击化学条件下生物分子，如多肽、蛋白质[53~66]、核酸[67,68]和碳水化合物[69~72]的结构完整性得到保全。点击化学还被用在更复杂的生物体系，如酶、病毒、细胞和细菌的转化中[73~75]，是生物标记的重要方法。点击化学也被广泛应用在生物可降解高分子的连接及其侧链功能化[76~78]上。

7. 点击化学用于有特殊拓扑结构的高分子

点击化学被用于合成蝌蚪状分子[79]、轮烷[80~82]和杯芳烷[83,84]。

8. 点击化学应用于材料的表面功能化

点击化学的一个特点是能在异相条件下进行高效的反应，因此其被广泛应用在表面的化学反应中，这些表面包括玻璃表面[85~87]、自组装的单层膜(SAM)[88~90]、纳米颗粒表面[91,92]、胶束和泡囊表面[93~95]、高分子表面[96]。最近，Choi 报道了自组装单层膜（SAM）表面引发的 ATRP 聚合异丁烯低聚乙二

醇甲醚酯（图 13）。先通过高分子末端的叠氮化，然后与带不同官能团的炔进行点击化学反应，形成带甲基、羟基、羧基、酯基和维生素 H 表面功能化的自组装单层膜。在维生素 H 功能化的表面，实现了有生物选择性的识别抗生蛋白链菌素[97]。这一方法简单有效地实现了在表面吸收和附着有生物活性分子的目的。

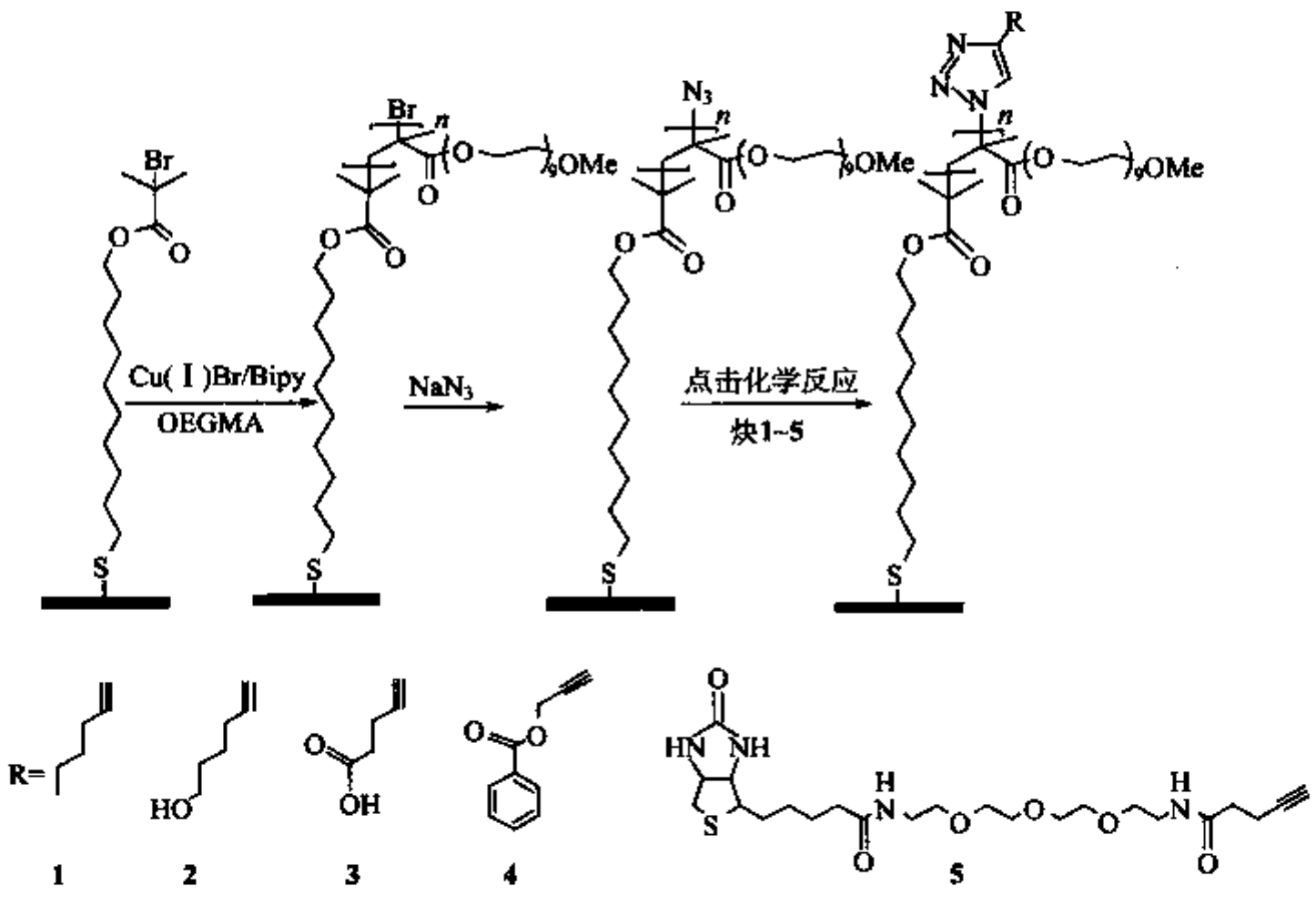


图 13　自组装单层膜（SAM）表面引发的 ATRP 聚合和点击化学的结合

Moore 和 Shannon 报道了经过烷基三氯硅烷表面处理的二氧化硅和玻璃表面，通过末端的叠氮化和用点击化学进行表面功能化。把 PAMAM 树枝状分子和 PEOX、PEI、*m*-PEG 高分子有效地接枝到玻璃的微流体管道表面，达到了系统化地改变介质电渗流动性质的目的[87]。这一工作在微流体器件和芯片毛细管电泳电化学检测中将会有应用（图 14）。

Turro 报道了通过点击化学表面功能化无机纳米颗粒的工作[92]。Adronov 报道了通过点击化学在碳纳米管表面连接聚苯乙烯的工作，促进了碳纳米管在有机溶液中的分散[98]（图 15）。

点击化学的概念是由 Kolb、Finn 和 Sharpless 在 2001 年提出的，点击化学是利用少数近乎完美的反应通过有效的模块化途径合成多样化的化合物。点击化学并不局限于一种新的合成方法，它是有机合成化学的一种新的观念，在过去短短的几年里已经被有效地应用在高分子化学和材料化学中，对高分子和材料科学的发展产生了巨大的影响。特别是铜催化的有机叠氮化合物和炔烃的 1,3-偶极

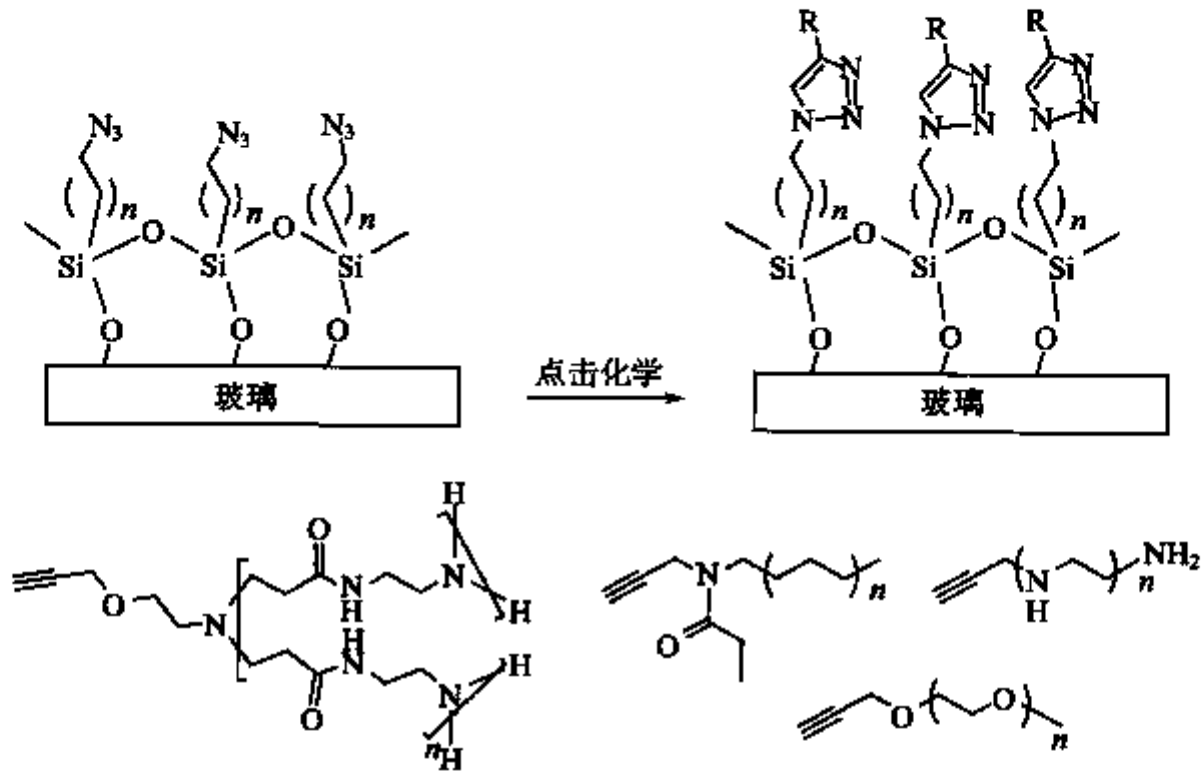


图 14　二氧化硅和玻璃表面末端的叠氮化和用点击化学进行的表面功能化

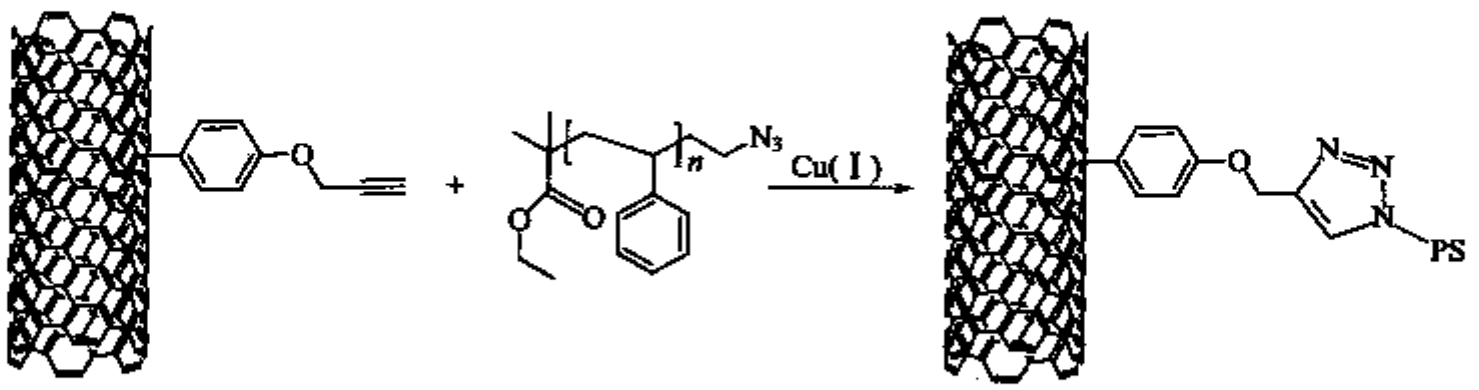


图 15　通过点击化学在碳纳米管表面连接聚苯乙烯

环加成反应，已经成为高分子合成中少有的通用连接方式，为有效地连接高分子主链、高分子侧链的功能化、材料表面的功能化和全新高分子材料的合成提供了简便而高效的方法。点击化学这一有机合成化学新观念的出现，在很短的时间内给高分子化学和材料化学带来了巨大的变革。可以预见，新的更有效的点击化学方式将被深入地研究，同时已知的点击化学反应在高分子和材料科学中将会得到更广泛的应用。

参　考　文　献

[1]　Hawker C J, Woo ey K L. The Convergence of Synthetic Organic and Polymer Chemistries Science 2005, 309: 1200~ 1205

[2]　Kolb H C, Finn M. G, Sharpless K B. Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40: 2004~2021

[3]　Kolb H C, Sharpless K B. Drug Discovery Today 2003, 8: 1128~1137

[4] 仇文卫，李静雅，李佳，南发俊. 生命科学，2006，18：295～302
[5] 董卫莉，赵卫光，李玉新，刘征骁，李正名. 有机化学，2006，3：271～277
[6] Binder W H, Sachsenhofer R. Macromol. Rapid Commun., 2007, 28 : 15～54
[7] Lutz J F. Angew. Chem. Int. Ed., 2007, 46: 1018～1025
[8] Demko Z P, Sharpless K B. Angew. Chem. Int. Ed., 2002, 41: 2110～2113
[9] Demko Z P, Sharpless K B. Angew. Chem. Int. Ed., 2002, 41: 2113～2116
[10] Rostovtsev V V, Green L G, Fokin V V, Sharpless K B. Angew. Chem. Int. Ed., 2002, 41: 2596～2599
[11] Itsuno S, Progr. Polym. Sci. 2005, 540～558
[12] Buck-Braun K, Freysoldt T H E, Wierschem F. Chem. Soc. Rev., 2005, 34: 507～516
[13] Goodall G W, Hayes W. Chem. Soc. Rev., 2006, 35: 280～312
[14] Greenberg A, Liebman J F. Strained Organic Molecules; Academic Press; New York, 1978, 153～170
[15] Wu P, Fokin V. Aldrichimica Acta, 2007, 40 : 7～17
[16] Bock V D, Hiemstra H, Maarseveen J H V. Eur. J. Org. Chem., 2006, 1: 51～68
[17] Huisgen R. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1963, 2 : 565～598
[18] Tornoe C W, Christensen C, Meldal M. J. Org. Chem., 2002, 67: 3057～3064
[19] Wu P, Feldman A K, Nugent A K, Hawker C J, Scheel A, Voit B, Pyun J, Frechet J M J, Sharpless K B, Fokin V V. Angew. Chem. Int. Ed., 2004, 43: 3928～3932
[20] Quemener D, Davis T P, Barner-Kowollik C, Stenzel M H. Chem. Commun., 2006, 48: 5051～5053
[21] Tsarevsky N V, Sumerlin B S, Matyjaszewski K. Macromolecules, 2005, 38: 3558～3561
[22] Gao H, Louche G, Sumerlin B S, Jahed N, Golas P, Matyjaszewski K. Macromolecules, 2005, 38: 8979～8982
[23] Gondi S, Vogt A P, Sumerlin B S. Macromolecules, 2007, 40: 474～481
[24] Lutz J-F, Borner H G, Weichenhan K. Macromolecules, 2006, 39: 6376～6383
[25] Lutz J-F, Borner H G, Weichenhan K. Macromol. Rapid Commun., 2005, 26: 514～518
[26] Durmaz H, Dag A, Altintas O, Erdogan T, Hizal G, Tunca U. Macromolecules, 2007, 40: 191～198
[27] Laurent B A, Grayson S M. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128: 4238～4239
[28] Binder W H, Kluger C, Straif C, Friedbacher G. Macromolecules, 2005, 38: 9405～9410
[29] Tsarevsky N V, Bernaerts K V, Dufour B, Du Prez F E, Matyjaszewski K. Macromolecules, 2004, 37: 9308～9313
[30] Ladmiral V, Mantovani G, Clarkson G J, Cauet S, Irwin J L, Haddleton D M. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128: 4823～4830
[31] Sumerlin B S, Tsarevsky N V, Louche G, Lee R Y, Matyjaszewski K. Macromolecules, 2005, 38: 7540～7545
[32] O'Reilly R K, Joralemon M J, Hawker C J, Wooley K L. Chem. Eur. J., 2006, 12: 6776～6786
[33] Malkoch M, Thibault R J, Drockenmuller E, Messerschmidt M, Voit B, Russell T P, Hawker C J. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127: 14942～14949
[34] Binder W H, Kluger C. Macromolecules, 2004, 37: 9321～9330
[35] Luxenhofer R, Jordan R. Macromolecules, 2006, 39: 3509～3516
[36] Thomsen D, Malmstrom E, Hvilsted S. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 2006, 44: 6360～6377
[37] Parrish B, Breitenkamp R B, Emrick T. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127: 7404～7410
[38] Lecomte P, Riva R, Schmeits S, Rieger J, Van Butsele K, Jerome C, Jerome R. Macromol.

Symp., 2006, 240: 157～165
[39] Riva R, Schmeits S, Stoffelbach F, Jerome C, Jerome R, Lecomte P. Chem. Commun., 2005, 42: 5334～5336
[40] Li Z, Zeng Q, Dong S, Zhu Z, Li Q, Ye C, Di C, Liu Y, Qin J. Macromolecules, 2006, 39: 8544～8546
[41] Ossipov D A, Hilborn J. Macromolecules, 2006, 39: 1709～1718
[42] Wang X, Kimyonok A, Weck M. Chem. Commun., 2006, 37: 3933～3935
[43] Englert B C, Bakbak S, Bunz U H F. Macromolecules, 2005, 38: 5868～5877
[44] van Steenis D J V C, David O R P, van Strijdonck G P F, van Maarseveen J H, Reek J N H. Chem. Commun., 2005, 34: 4333～4335
[45] Zhu Y, Huang Y, Meng W D, Li H, Qing F L. Polymer, 2006, 47: 6272～6279
[46] Thibault R J, Takizawa K, Lowenkeilm P, Helms B, Mynar J L, Frechet J M J, Hawker C J. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128: 12084～12085
[47] Rijkers D T S, van Esse G W, Merkx R, Brouwer A J, Jacobs H J F, Peiters R J, Liskamp R M J. Chem. Commun., 2005, 36: 4581～4583
[48] Malkoch M, Schleicher K, Drockenmuller E, Hawker C J, Russell T P, Wu P, Fokin V V. Macromolecules, 2005, 38: 3663～3678
[49] Lee J W, Kim J H, Kim B-K, Shin W S, Jin S-H. Tetrahedron, 2006, 62: 894～900
[50] Lee J W, Kim B-K. Bull. Korean Chem. Soc., 2005, 26: 658～660
[51] Lee J W, Kim B-K, Kim J H, Shin W S, Jin S-H. Bull. Korean Chem. Soc., 2005, 26: 1790～1794
[52] Lee J W, Kim B-K, Kim J H, Shin W S, Jin S-H. J. Org. Chem., 2006, 71: 4988～4991
[53] Wu P, Malkoch M, Hunt J N, Vestberg R, Kaltgrad E, Finn M G, Fokin V V, Sharpless K B, Hawker C. J. Chem. Commun., 2005, 5775～5777
[54] Helms B, Mynar J L, Hawker C J, Frechet J M J. J. Am. Chem. Soc. 2004, 126: 15020～15021
[55] Joralemon M J, O'Reilly R K, Matson J B, Nugent A K, Hawker C J, Wooley K L. Macromolecules, 2005, 38: 5436～5443
[56] Scheel A, Komber H, Voit B I. Macromol. Rapid Commun., 2004, 25: 1175～1180
[57] Ornelas C, Aranzaes J R, Cloutet E, Alves S, Astruc D. Angew. Chem. Int. Ed., 2007, 46: 872～877
[58] Altintas O, Hizal G, Tunca U. J. Polym. Sci., Part A. Polym. Chem., 2006, 44: 5699～5707
[59] Gao H, Matyjaszewski K. Macromolecules, 2006, 39: 4960～4965
[60] Whittaker M R, Urbani C N, Monteiro M J. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128: 11360～11361
[61] Johnson J A, Lewis D R, Diaz D D, Finn M G, Koberstein J T, Turro N J. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128: 6564～6565
[62] Malkoch M, Vestberg R, Gupta N, Mespouille L, Dubois P, Mason A F, Hedrick J L, Liao Q, Frank C W, Kingsbury K, Hawker C. J. Chem. Commun., 2006, 2774～2776
[63] Holub J M, Jang H, Kirschbaum K. Org. Biomol. Chem., 2006, 4: 1497～1502
[64] Dirks A J, van Berkel S S, Hatzakis N S, Opsten J A, van Delft F L, Cornelissen J J L M, Rowan A E, van Hest J C M, Rutjes F P J T, Nolte R J M. Chem. Commun., 2005, 33, 4172～4174
[65] Reynhout I C, Cornelissen J J L M, Nolte R J M. J. Am. Chem. Soc., 2007, 129: 2327～2332
[66] Dieterich D C, Link A J, Graumann J, Tirrell D A, Schuman E M. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2006, 103: 9482～9487
[67] Gierlich J, Burley G A, Gramlich P M E, Hammond D M, Carell T. Org. Lett., 2006, 8: 3639～3642

[68] Burley G A, Gierlich J, Mofid M R, Nir H, Tal S, Eichen Y, Carell T. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128: 1398～1399

[69] Hafren J, Zou W, Cordova A. Macromol. Rapid Commun., 2006, 27: 1362～1366

[70] Hasegawa T, Umeda M, Numata M, Li C, Bae A-H, Fujisawa T, Haraguchi S, Sakurai K, Shinkai S, Carbohydr. Res., 2006, 341: 35～40

[71] Hasegawa T, Umeda M, Numata M, Fujisawa T, Haraguchi S, Sakurai K, Shinkai S. Chem. Lett., 2006, 35: 82～83

[72] Hotha S, Kashyap S. J. Org. Chem., 2006, 71: 364～367

[73] Deiters A, Cropp T A, Mukherji M, Chin J W, Anderson J C, Schultz P G. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125: 11782～11783

[74] Link A J, Tirrell D A. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125: 11164～11165

[75] Wang Q, Chan T R, Hilgraf R, Fokin V V, Sharpless K B, Finn M G. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125: 3192～3193

[76] Riva R, Schmeits S, Jerome C, Lecomte P. Macromolecules, 2007, 40: 796～803

[77] Parrish B, Breitenkamo R B, Emrick T. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127: 7404～7410

[78] Parrish B, Emrick T J. Bioconjugate Chem., 2007, 18: 263～267

[79] Li H, Riva R, Jerome R, Lecomte P. Macromolecules, 2007, 40: 824～831

[80] Badjic J D, Balzani V, Credi A, Lowe J N, Silvi S, Stoddart J F. Chem. Eur. J., 2004, 10: 1926～1935

[81] Dichtel R W, Miljanic O S, Spruell J M, Heath J R, Stoddart J F. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128: 10388～10390

[82] Mobian P, Collin J-P, Sauvage J-P. Tetrahedron Lett., 2006, 47: 4907～4909

[83] Ryu E-H, Zhao Y. Org. Lett., 2005, 7: 1035～1037

[84] Perez-Balderas F, Ortega-Munoz M, Morales-Sanfrutos J, Hernandez-Mateo F, Calvo-Flores F G, Calvo-Asin J A, Isac-Garcia J, Santoyo-Gonzales F. Org. Lett., 2003, 5: 1951～1954

[85] Lummerstorfer T, Hoffmann H. J. Phys. Chem. B 2004, 108: 3963 ～3966

[86] Sun X-L, Stabler C L, Cazalis C S, Chaikof E L. Bioconjugate Chem., 2006, 17: 52～57

[87] Prakash S, Long T M, Selby J C, Moore J S, Shannon M A. Anal. Chem., 2007, 79: 1661～1667

[88] Collman J P, Devaraj N K, Chidsey C E D. Langmuir, 2004, 20: 1051～1053

[89] Collman J P, Devaraj N K, Eberspacher T P A, Chidsey C E D. Langmuir, 2006, 22: 2457～2464

[90] Devaraj N K, Decreau R A, Ebina W, Collman J P, Chidsey C E D. J. Phys. Chem. B 2006, 110: 15955～15962

[91] Sun E Y, Josephson L, Weissleder R. Mol. Imaging, 2006, 5: 122 ～128

[92] White M A, Johnson J A, Koberstein J T, Turro N J. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128: 11356～11357

[93] Joralemon M J, O'LReilly R K, Hawker C J, Wooley K L. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127: 16892～16899

[94] Hassane F S, Frisch B, Schuber F. Bioconjugate Chem., 2006, 17: 849～854

[95] Cavalli S, Tipton A R, Overhand M, Kros A. Chem. Commun., 2006, 30: 3193～3195

[96] Nandivada H, Chen H-Y, Bondarenko L, Lahann J. Angew. Chem. Int. Ed., 2006, 45: 3360～3363

[97] Lee B S, Lee J, Kim W-J, Jung Y H, Sim S J, Lee J, Choi I S. Biomacromolecules, 2007, 8: 744～749

[98] Li H, Cheng F, Duft A M. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127: 14518～14524

γ 射线引发活性自由基聚合的研究进展*

白如科** 葛学平

（中国科学技术大学高分子科学与工程系 合肥 230026）

自 1956 年 Szwarc[1]发现阴离子活性聚合以来，活性聚合由于其所具有的在聚合物相对分子质量及结构控制上的优点，使高分子合成步入了一个新的时期。近 20 年来，活性自由基聚合取得了重大进展，先后发现了引发转移终止聚合(Iniferter)[2,3]、稳定自由基聚合反应（SFRP)[4~6]、原子转移聚合（ATRP)[7~11]和可逆加成-断裂链转移（RAFT）聚合[12,13]等活性聚合体系。

自由基聚合反应的引发方式通常有三种：热引发、光引发和辐射引发。最初实现可控聚合的是光引发的可控自由基聚合——Iniferter 体系。RAFT 聚合利用有机硫化物，如二硫代羧酸酯或三硫代碳酸酯，通过热或光引发烯类单体实现了活性自由基聚合。热引发的 RAFT 聚合方法比较简单易行，只要在普通的自由基聚合体系中加入 RAFT 试剂，就可以实现活性聚合。因其适用单体范围广，所以，它成为制备各种嵌段共聚物、接枝共聚物、星形共聚物的有力手段。光引发的 RAFT 聚合反应，由于紫外光透过能力差，只适合薄层聚合，而且适用的单体有限，在很大程度上限制了它的发展。

本实验室在有机硫化物存在下，首先成功地实现了^{60}Co γ 射线辐射引发活性自由基聚合反应，相关论文于 2001 年发表[14~17]后引起了关注。此后，澳大利亚的 Davis 等报道了 γ 射线辐射下的苯乙烯[18]和甲基丙烯酸甲酯[19]的活性自由基聚合，以及聚丙烯表面的接枝聚合等[20,21]。经过几年的发展，^{60}Co γ 射线辐射引发活性自由基聚合的研究取得了一些有意义的成果。本研究将对^{60}Co γ 射线辐射条件下活性自由基聚合的研究进展做一个简要的综述，以期促进该领域的发展。

1. γ 射线辐射聚合与活性聚合

众所周知，γ 射线辐射可以引发烯类单体进行聚合反应，它还可以用于高分子材料的加工，可使聚合物链发生交联，进而提高高分子材料的性能。与传统的

* 国家自然科学基金资助项目（No. 20274043，20674076）

** 通讯联系人 E-mail：bairk@ustc. edu. cn

热引发、光引发相比，辐射引发聚合在工艺上具有明显的优点，如不需要加入引发剂，产物纯度高；射线穿透能力很强，可以穿透玻璃或其他材质的反应器，而紫外光则易被玻璃吸收；反应温度低，聚合可以在室温或更低的温度下进行；生产能力大及节能环保等。例如，工业上利用γ射线辐射引发聚合生产纺织品印染黏合剂、增稠剂以及涂料等，工艺简单，该方法优于化学引发聚合法。不过，γ射线辐射引发聚合反应和普通引发剂引发的聚合反应一样，所得聚合物的相对分子质量和分布难以精确控制。由于γ射线辐射能量高，对于化学反应的选择性差，容易发生副反应，从而限制了它的应用范围。

γ射线辐射引发自由基聚合与化学法引发自由基聚合的行为很相似，存在链引发、链增长和链终止反应。它们的主要差异在于初级自由基的产生，化学法是由引发剂分解生成。在γ射线的辐射条件下，体系中的化学物质（单体、溶剂或其他物质）受到射线照射作用而产生初级自由基，从而引发聚合反应。用于普通自由基聚合的单体大部分都可以进行γ射线辐射聚合，对于某些单体，如六氟丙烯，γ射线辐射聚合更具优势。

本实验室在研究RAFT聚合反应的基础上，提出了辐射引发活性自由基聚合反应的构思。在三硫代碳酸苄酯（BDTTC）[14]和二硫代苯甲酸[16]等硫化物存在的条件下，用^{60}Co γ射线辐射引发丙烯酸酯、苯乙烯等单体进行自由基聚合。实验结果表明，聚合反应具有活性自由基聚合的特征。聚合物相对分子质量随单体转化率线性增长，相对分子质量分布比较窄。$\ln([M]_0/[M])$与聚合反应时间呈直线关系，这说明聚合是一级反应，聚合过程中自由基浓度保持不变。与热引发RAFT聚合相比，对于丙烯酸酯单体，聚合速率高，2～3h单体转化率可达60%～70%，聚合物相对分子质量高达20 000以上。苯乙烯的聚合反应较慢，这是γ射线辐射聚合自身所具有的特点。对照实验的结果表明，无硫化物存在的聚合体系，很快就会出现凝胶化。由此可见，有机硫化物对于聚合反应的控制作用是十分明显的。

γ射线辐射引发活性自由基聚合反应的实现，引起了人们的兴趣和关注。澳大利亚科学家Davis等[18,19]报道了在苯基二硫代乙酸异丙苯酯和二硫代苯甲酸异丙苯酯存在的条件下，苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的γ射线辐射活性自由基聚合。研究了辐射剂量率对聚合反应的影响，发现聚合速率随剂量率的提高而增大。同期还报道了把γ射线辐射活性自由基聚合用于聚丙烯表面接枝的研究[20,21]。

2. 硫化物结构的影响

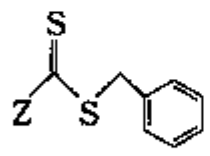
显而易见，在γ射线辐射活性自由基聚合中，有机硫化物（ Z—C(=S)—SR ）

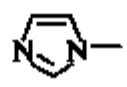
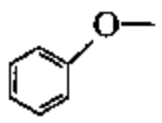
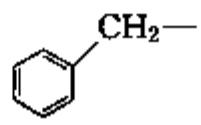
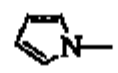
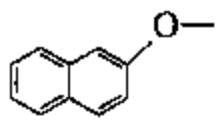
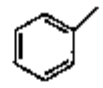
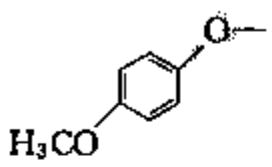
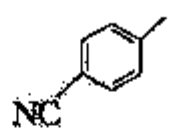
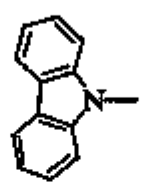
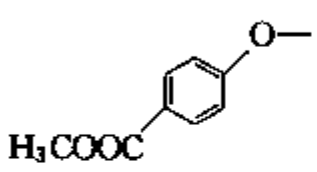
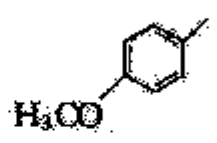
起着关键的作用。为了考察硫化物结构对于聚合反应影响的规律，本实验室从分子结构与化学性质的关系出发，设计、合成了二硫代氨基甲酸酯、黄酸酯和二硫代羧酸酯三个系列的硫化物，重点研究了 Z 基团的影响。实验结果表明，有机硫化物的 Z 基团对聚合反应行为有显著的影响。

2.1 二硫代氨基甲酸酯

我们合成了五种二硫代氨基甲酸酯，其结构如表 1（A～E）所示。在相同条件下考察了这些硫化物对 γ 射线辐射引发丙烯酸甲酯聚合反应行为的影响[22~25]。实验结果表明，N 原子基团（Z 基团）的结构对聚合反应的行为起着重要的作用。当 Z 基团为氮杂芳环时，如咪唑基、咔唑基、吡咯基及吲哚基，聚合反应呈现出很好的活性自由基聚合特征。聚合物相对分子质量与单体转化率呈线性增长关系，相对分子质量分布窄，多分散系数小于 1.2，而且 $\ln([M]_0/[M])$ 与聚合反应时间呈线性关系。相反，当 Z 基团为二乙氨基时，即硫化物为 *N*，*N*-二乙基二硫代氨基甲酸苄酯，聚合过程呈现不可控状态，相对分子质量分布宽（$M_w/M_n=2.01$），聚合体系容易发生交联反应。同时还发现，Z 基团的共轭体系增大时，聚合速率会降低。由此可见，Z 基团的共轭结构发挥了显著的作用。

表 1 二硫代氨基甲酸酯、黄酸酯和二硫代羧酸酯的化学结构

结构式 

二硫代氨基甲酸酯		黄酸酯		二硫代羧酸酯	
代号	Z—	代号	Z—	代号	Z—
A	$(C_2H_5)_2N$—	X1	CH_3CH_2O—	a	CH_3CH_2—
B		X2		b	
C		X3		c	
D		X4		d	
E		X5		e	

在活性自由基聚合中，为了避免因自由基浓度过高而发生双基终止反应，无

论 SFRP 和 ATRP 或 RAFT 聚合，都是建立在少量增长链自由基和大量休眠种之间的动态平衡的基础上，聚合速率通常比较慢。因此，要获得高相对分子质量的聚合物就需要较长的聚合反应时间。科学家为了解决这一问题，做出了许多努力。但往往存在这样的矛盾，聚合速率增大时，可控性降低，相对分子质量分布变宽。我们发现，对于丙烯酸酯单体，γ射线辐射活性自由基聚合的速率比用热引发快，而且当用咪唑基二硫代氨基甲酸苄酯作为控制剂时，可以实现快速活性自由基聚合[22]。当丙烯酸甲酯的聚合进行了 68 min 时，单体转化率就达到 68%，此刻聚合物相对分子质量高达 39 600g/mol。不仅聚合速率快，而且活性特征好，相对分子质量分布很窄，只有 1.08。

聚合物相对分子质量分布窄是活性聚合反应的重要特征之一。在严格的条件下，通过负离子聚合反应获得聚合物的相对分子质量分布很窄（<1.10）。对于活性自由基聚合反应，通常难以达到负离子聚合反应的可控程度。我们的研究结果表明，当所用硫化物为咔唑基二硫代氨基甲酸苄酯时，γ射线辐射引发丙烯酸甲酯聚合的最突出的特点是，聚合物相对分子质量分布非常窄，可以与负离子聚合反应相比。相对分子质量通过 GPC 和 MALDI-TOF 表征，当相对分子质量达到 10 000 以上时，$M_w/M_n<1.10$[23]。用同样的硫化物进行热引发聚合也得到了相似的结果[23]。

2.2 黄酸酯

黄酸酯作为一类控制剂，用于光引发和热引发的活性自由基聚合反应已有不少报道，Ajayaghosh 等[26~28]利用 *S*-甲基丙烯酰 *O*-乙基黄酸酯作为光引发控制剂，成功地进行了苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的可控自由基聚合。在热引发聚合条件下，黄酸酯调控的自由基聚合分别被 Chiefari 和 Corpart 独立发现，并将其命名为 RAFT[29]和 MADIX[30]。

为了研究黄酸酯对γ射线辐射自由基聚合反应的影响，本实验室合成了一系列黄酸酯，其结构如表 1（X1～X5）所示。研究发现，黄酸酯中与 O 原子连接的基团对于聚合行为有非常大的影响[31]。当与 O 原子连接的基团是芳环，如苯环、萘环时，丙烯酸甲酯的γ射线辐射聚合反应具有良好的活性特征。聚合反应是可控的，相对分子质量分布窄，PDI<1.2。对于苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯聚合，PDI 为 1.5 左右。然而，Z 基团为 CH_3CH_2O—时，聚合过程是不可控的。辐照 40 min，转化率为 58.4%，聚合物 $M_n=115\ 700$，$M_w/M_n=1.82$；当聚合反应进行到 80 min 时，出现交联反应。相同的现象也在热引发聚合过程中出现，这主要是由于氧原子上未成键电子对向硫代羰基的离域效应导致了该硫化物具有较小的转移常数[32]。

值得注意的是，可控聚合的速率与黄酸酯中与 O 原子连接的芳基共轭结构

的大小有关。例如：当 O 原子与萘环相连时，聚合速率比与苯环相连时慢，而且还会出现明显的诱导期。

2.3 二硫代羧酸酯

二硫代羧酸酯是重要的活性聚合控制剂，在热引发条件下的活性/可控自由基聚合已由 Rizzardo 等[12]在 1998 年做了报道。我们感兴趣的是二硫代羧酸酯在 γ 射线辐射自由基聚合过程中的作用，为此合成了脂肪族和芳香族两类二硫代羧酸酯，其结构如表 1（a～e）所示。考察了在 γ 射线辐射条件下，这些二硫代羧酸酯对丙烯酸甲酯自由基聚合行为的影响[33]。

研究结果表明，在不同的二硫代酯的存在下，聚合行为显著不同。当 Z 基团为烷基或烷基衍生物时，如二硫代丙酸苄酯（a）和二硫代苯乙酸苄酯（b），丙烯酸甲酯的聚合遵从活性自由基聚合反应的规律。相对分子质量随转化率线性增长，相对分子质量分布窄，$\ln([M]_0/[M])$ 和聚合时间呈线性关系。同时我们观察到，聚合反应出现了大约 40 min 的诱导期。当 Z 基团为芳基时，如二硫代苯甲酸酯或它的衍生物 c，d 和 e，聚合过程中出现了严重的阻聚现象，在交联发生前几乎没有聚合物产生。

关于缓聚和阻聚现象，在 RAFT 聚合反应的研究中已有许多文章进行了讨论。对于它的解释目前还存在争议。Davis[34]及 Rizzardo 等[35]认为，缓聚是由于聚合过程中 RAFT 中间自由基比较稳定，断裂反应较慢所致，而 Fukuda 等则认为是由于中间体自由基和增长链自由基间的交叉终止所引起的[36～38]。

我们的实验结果与 Fukuda 提出的情况相似，检测到了 3 臂和 4 臂非活性硫化物[33]。由于 Z 基团为苯基或苯基衍生物，在室温下有利于形成一个稳定的双硫代自由基中间体，从而捕捉初级自由基生成 3 臂或 4 臂结构的化合物。直到二硫代酯消耗完后，则开始按普通自由基聚合进行，交联很容易发生。

2.4 有机硫化物的共轭效应和电子效应

从我们考察的有机硫化物对聚合反应的影响结果来看，硫化物结构中的共轭效应起着支配作用，而电子效应的作用则较小。对于二硫代氨基甲酸酯和黄酸酯来说，Z 基团是共轭结构时，聚合反应具有活性特征，而非共轭结构，则聚合反应不可控。对于二硫代羧酸酯，其情况则相反，Z 基团为非共轭结构时，聚合反应呈现活性行为，而 Z 基团为共轭结构时，出现阻聚。我们在进行黄酸酯和二硫代羧酸酯的分子结构设计时，在苯环上引入了推电子基团和吸电子基团，但聚合反应结果并未显示它们的电子效应作用。对于黄酸酯 X4、X5 与 X2，从聚合速率、相对分子质量及分布进行比较，几乎没有什么不同。对于二硫代苯甲酸酯 c、d 和 e，都观察到了严重的阻聚现象。

3. γ射线辐射活性聚合的应用

3.1 环形聚合物合成

环形聚合物与相应的线形聚合物相比有许多特殊的性能。然而合成环状聚合物的方法却非常有限。Pan 等[39]用环状二硫代酯作为控制剂，在－30℃的条件下通过γ射线辐射引发聚合，成功地获得了环状聚丙烯酸甲酯（PMA）以及PNIPAAM-PMA-PNIPAAM 三嵌段环形共聚物。聚合反应的关键在于控制较低的聚合温度（－30℃），这可能是由于在低温下降低了增长自由基链的扩散速度，因而有利于环形聚合物的生成。聚合反应具有活性特征，聚合物相对分子质量（环的大小）可控，分布很窄。最近，Hua 等[40,41]用环状三硫代碳酸酯和环状二黄酸酯作为控制剂，在γ射线辐射下，得到了环形和线形两种结构的聚丙烯酸甲酯，并且发现温度越低，所得到的环形聚丙烯酸甲酯的比例越大。此结果充分证明了低温有利于生成环形聚合物。

3.2 水溶液聚合

水溶液聚合不论是在学术研究还是在工业生产上都有着很重要的意义。澳大利亚的科学家分别用两种三硫代碳酸酯 TRITT 和 BPATT 作为控制剂，成功实现了 *N*-异丙基丙烯酰胺（NIPAAM）和丙烯酸单体在γ射线辐射条件下的室温活性聚合[42]。当单体转化率达到 90%的时候，聚合反应仍然保持了良好的活性特征。

3.3 共聚反应

γ射线辐射活性自由基聚合也可以用于共聚物的合成。Zhang[43]等在三硫代碳酸酯（BDTTC）的存在下，利用γ射线辐射活性聚合，实现了苯乙烯（St）、马来酸酐（MA）和 *N*-乙烯基吡咯烷酮（NVP）的三元共聚，得到了新颖的梯度聚合物。最近，我们利用烯丙基缩水甘油醚与丙烯酸甲酯实现了γ射线辐射活性自由基无规和嵌段共聚合，获得了一种新的环氧聚合物[44]。

3.4 表面接枝聚合

固体的表面改性，特别是聚合物膜、纤维等的表面改性，对于改善性能和扩展应用范围，都是十分重要的。γ射线辐射引发聚合是实现固体表面接枝改性的有效方法。Davis[20,21]等在二硫代酯存在的条件下，利用γ射线辐射实现了苯乙烯在聚丙烯表面的接枝聚合，得到了接枝聚合物。Chen[45]等在γ射线辐射条件

下实现了聚偏氟乙烯的表面接枝改性，为含氟聚合物的表面改性提供了方法。γ射线辐射接枝聚合的优点在于，聚合物的表面在接枝聚合前不需要做任何的修饰，单体直接在γ射线辐射下实现接枝聚合。利用这种方法，Liu[46]等成功实现了多壁纳米碳管的苯乙烯接枝改性，苯乙烯的接枝含量达15%。最近，Kiani[47]等将丙烯酸叔丁酯接枝在Elpro（乙烯和丙烯共聚物）上，通过叔丁酯的水解可以控制表面的极性。

3.5 敏感单体的聚合

γ射线辐射活性自由基聚合的最为突出的优点是聚合反应可以在室温或更低的温度下进行，这就为那些热稳定性差的单体提供了实施聚合的条件。本实验室利用^{60}Co γ射线辐射引发，成功地实现了丙烯酰叠氮和烯丙基叠氮与丙烯酸甲酯的活性自由基共聚合[48,49]。叠氮基对于光和热比较敏感，对于叠氮烯类化合物的聚合反应研究的报道极少。我们的实验结果表明，叠氮基和羰基叠氮基对于^{60}Co γ射线辐射是稳定的，在0℃下，聚合反应中叠氮基和羰基叠氮基没有发生变化。这是第一个通过单体聚合获得的羰基叠氮聚合物。最近，我们在γ射线辐射条件下又成功实现了甲基丙烯酸-4-羰基叠氮苯酯与丙烯酸甲酯的室温共聚合[50]，这也是第一个在室温下聚合得到的羰基叠氮聚合物。

由于羰基叠氮基的敏感性，可以在热或光的可控条件下，使羰基叠氮聚合物发生Curtis重排反应，转变为异氰酸酯聚合物。通过共聚反应可以获得相对分子质量可控、相对分子质量分布窄的叠氮聚合物，而且叠氮的含量可以通过调节单体的配比进行控制；还可以获得无规共聚物、嵌段聚合物及星形聚合物等。这为结构新颖的新型聚氨酯、聚脲等的合成提供了一条重要的途径。

3.6 工业生产

如前所述，γ射线辐射引发聚合与传统的热引发和光引发聚合相比，有许多优点。多年来，中国科学技术大学高分子科学与工程系在γ射线辐射聚合应用于工业生产研究方面取得了成功，已有数种产品投入市场，如科大创新股份有限公司辐化分公司利用γ射线辐射引发聚合生产的产品有纺织品印染黏合剂、增稠剂以及环保乳胶涂料等。不过到目前为止，γ射线辐射引发活性聚合用于工业生产的例子还未见报道。γ射线辐射活性聚合用于工业生产还需要做更加深入细致的研究工作。利用活性聚合的特点，如通过嵌段聚合，可以改善已有涂料的性质或开发新的涂料。因此，γ射线辐射活性自由基聚合有望在涂料工业生产中首先获得应用。

4. 聚合反应机理

本实验室根据 γ 射线辐射活性自由基聚合的初期实验结果，参照硫化物存在下的紫外光引发聚合机理[51]，提出了可逆终止聚合机理（RT）[17]（图 1）。在 ^{60}Co γ 射线辐射下，三硫代碳酸酯分子很容易从基态变成激发态分子。激发态分子很快在分子内进行能量转移，当能量转移到较弱的化学键（C—S）时，此弱化学键就断裂形成两个自由基：活泼的苄基自由基 **2** 和惰性的硫自由基 **3** 或 **5**。活泼的苄基自由基可引发单体聚合，而惰性的硫自由基不能引发单体聚合，但可捕捉链自由基形成含三硫代碳酸酯的长链 **4** 或 **6**。同样，含三硫代碳酸酯的长链又可被激发，生成链自由基 **7** 和一个惰性的硫自由基 **5**。这样在辐射聚合体系中，活泼的自由基和惰性种之间就形成了一个可逆的动态平衡，使体系中自由基浓度维持在较低且恒定的水平，从而达到有效地控制聚合反应的目的。

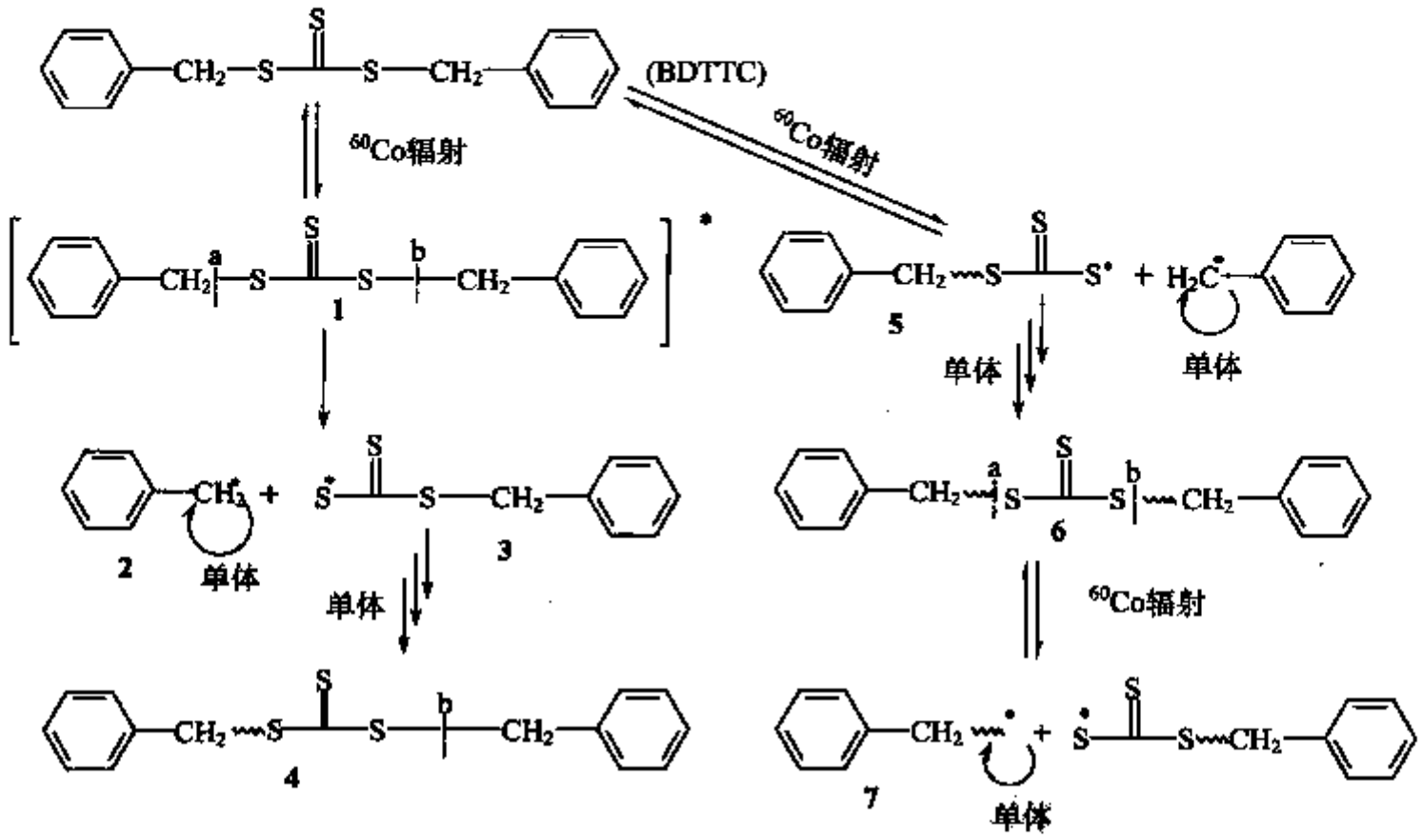


图 1　γ 射线辐射活性自由基可逆终止聚合机理[17]

Hong 等[52]在研究了丙烯酸的 γ 射线辐射聚合时，提出了 RT 与 RAFT 共存的复合机理，如图 2 所示。澳大利亚的 Davis 和 Rizzardo 等[19]通过对甲基丙烯酸甲酯的辐射聚合研究，认为聚合应该遵从可逆加成断裂转移机理，即 RAFT 机理（图 3）。γ 射线辐射引发聚合时不加引发剂，初级自由基是由体系中的化学物质受到射线照射作用而产生。

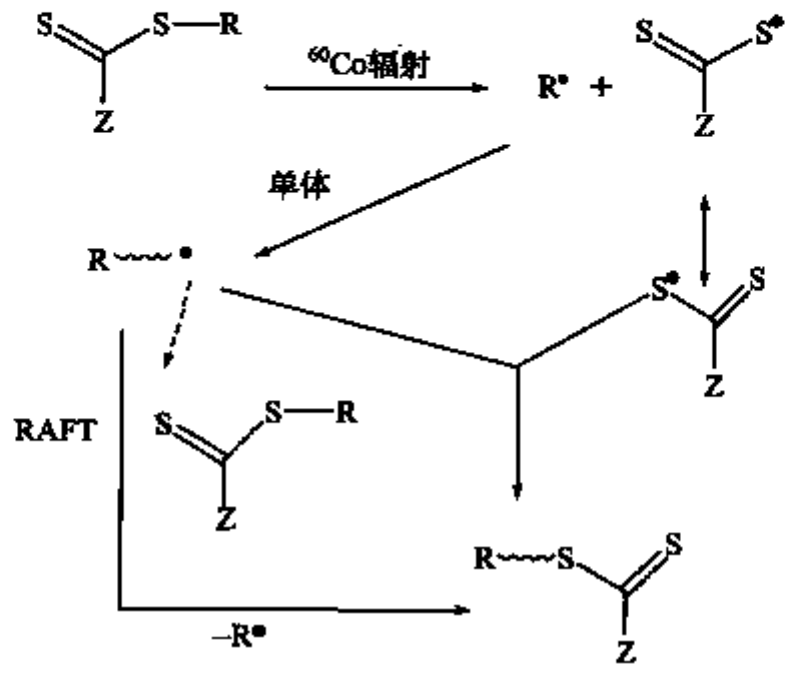


图 2　γ 射线辐射引发活性自由基聚合 RT 和 RAFT 复合机理[52]

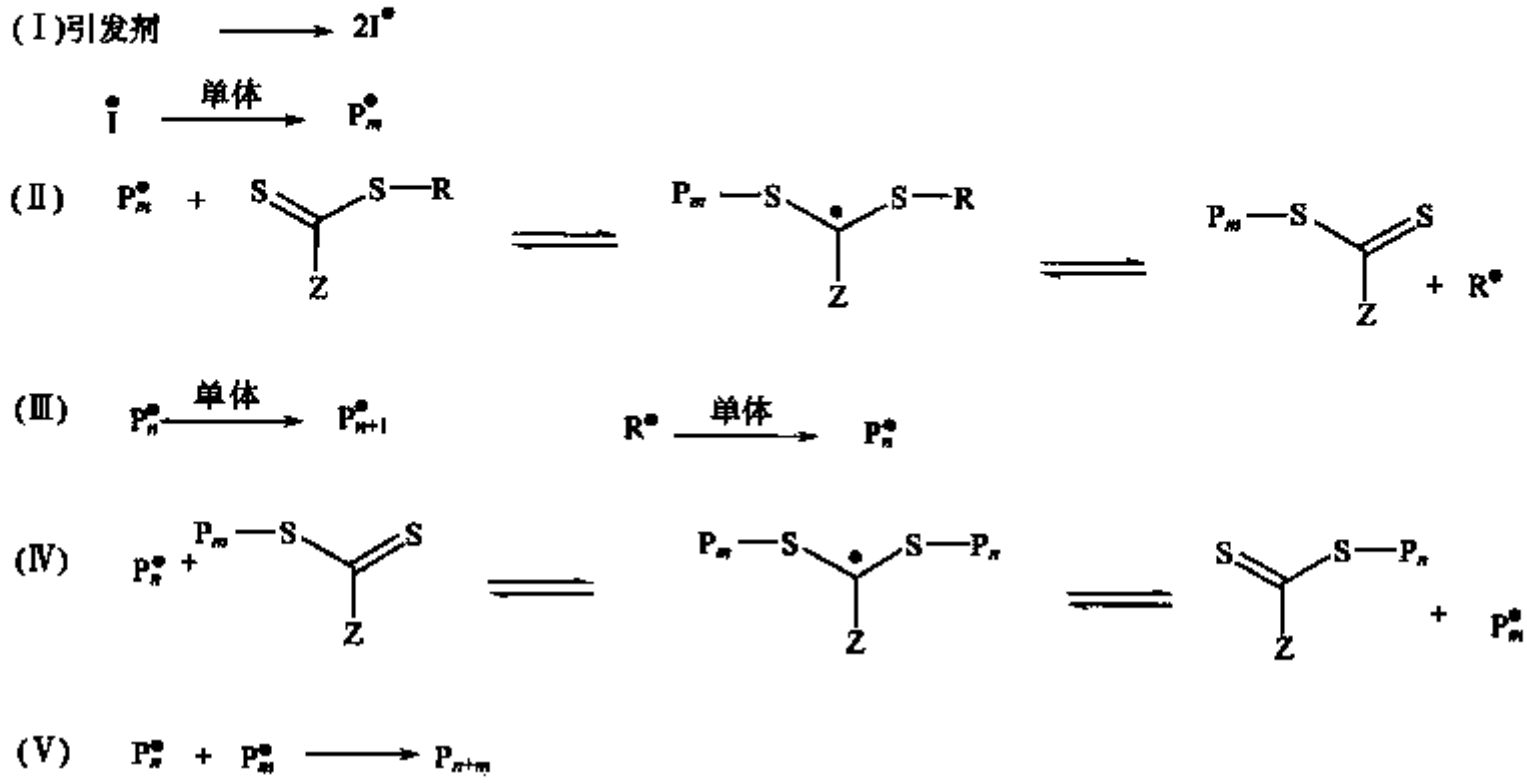


图 3　RAFT 机理[19]

到目前为止，γ 射线辐射聚合反应机理仍然不是十分清楚。活性聚合反应的一个重要条件是，在聚合过程中，无双基终止反应，并且自由基浓度恒定。在 RAFT 聚合中，引发剂在较短的时间内基本完全分解，不再有新的自由基产生，自由基浓度就可以维持不变，而在 γ 射线辐射聚合中，如果遵从 RAFT 机理，初级自由基是由单体或溶剂辐射而产生，那么整个聚合过程都会不断产生初级自由基，自由基浓度就会不断增大。只有存在双基终止时，并且自由基终止速率与初级自由基生成速率相等时，自由基浓度才会维持不变。如果遵从 RT 机理的

话，由于自由基来自于硫化物，自由基浓度就可以恒定。用 RT 机理可以解释从环硫化合物形成环形聚合物的过程[39]，而用 RAFT 机理则不易理解。但是，在 γ 射线辐射聚合中出现的阻聚和缓聚现象又与 RAFT 的情况相似[24,31~34,36~38,53~57]。也许 γ 射线辐射引发聚合是两种机理共存的体系，在一些体系中，以 RAFT 机理为主，而在另一些体系中，以 RT 机理为主。最近，Barner-Kowollik 等的研究也表明，聚合机理较为复杂[58,59]。因此，关于 γ 射线辐射聚合机理问题有待进一步深入研究。

5. 展　望

综上所述，经过几年的发展，γ 射线辐射活性自由基聚合已经取得了一些重要的研究成果，为高分子的设计、合成提供了一条新的途径。和其他活性聚合过程相比，γ 射线辐射活性自由基聚合具有诸多的优点。例如，与热引发 RAFT 聚合相比，^{60}Co γ 射线辐射自由基聚合不需要再加入引发剂，聚合反应速率快；聚合反应可在室温或更低的温度下进行，有利于对那些热不稳定单体实施活性自由基聚合。值得指出的是，蛋白质、酶等生物高分子对于热比较敏感，γ 射线辐射聚合用于这些天然高分子材料的化学修饰改性将会显示出独有的优势。例如，最近 Davis 等[60]通过 γ 射线辐射自由基聚合将合成高分子引入到了牛血清蛋白和葡萄糖氧化酶上，对于蛋白质和酶的特性没有产生影响。这一研究结果预示着，γ 射线辐射自由基聚合在生物医用高分子材料的制备方面具有潜在的发展前景。与光引发聚合相比，^{60}Co γ 射线穿透力强，利于应用在工业生产上。因此，辐射活性自由基聚合是具有发展前景的聚合方法，期待今后它能有更大的进展。

参 考 文 献

[1] Szwarc M, Levy M, Milkovich R. "Living" Polymers. Nature, 1956, 178: 1168~1169

[2] Otsu T, Yoshida M. Role of initiator-transfer agent-terminator (iniferter) in radical polymerizations: Polymer design by organic disulfides as iniferters. Macromol. Rapid Comm., 1982, 3: 127~132

[3] Otsu T, Yoshida M, Tazaki T. A model for living radical polymerization. Macromol. Rapid Comm., 1982, 3: 133~140

[4] Georges M K, Veregin R P N, P M Kazmaier P M, Hamer G K. Narrow molecular weight resins by a free-radical polymerization process. Macromolecules, 1993, 26: 2987~2988

[5] Keoshkerian B, Georges M K, Boils-Boissier D. Living free-radical aqueous polymerization. Macromolecules, 1995, 28: 6381~6382

[6] Hawker C J, Bosman A W, Harth E. New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations. Chem. Rev., 2001, 101: 3661~3688

[7] Wang J S, Matyjaszewski K. Controlled/ "living" radical polymerization. Halogen atom transfer radical polymerization promoted by a Cu (I) /Cu (II) redox process. Macromolecules, 1995, 28:

7901～7910

[8] Percec V, Kim H J, Barboiu B. Disulfonyl chlorides: a universal class of initiators for metal-catalyzed "living" diradical polymerization of styrene (s), methacrylates, and acrylates. Macromolecules, 1997, 30: 6702～6705

[9] Sawamoto M, Kamigaito M. Living radical polymerizations based on transition metal complexes. Trends Polym. Sci., 1996, 4: 370～372

[10] Pan C Y, Lou X D, Wang Y L, Wu C P. Living free radical polymerization using ethyl alpha-bromobutyrate/CuBr/bipyridine as initiator system. Acta Polymeria Sinica, 1998, 3: 311～317

[11] Matyjaszewski K, Xia J. Atom transfer radical polymerization. Chem. Rev., 2001, 101: 2921～2990

[12] Le T P T, Moad G, Rizzardo E, Thang S H. Polymerization with living characteristics. WO9801478 A1,. 1998

[13] Chiefari J, Chong Y K, Ercole F, Krstina J, Jeffery J, Le T P T, Mayadunne R T A, Meijs G F, Moad C L, Moad G, Rizzardo E, Thang S H. Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: The RAFT process. Macromolecules, 1998, 31: 5559～5562

[14] Bai R K, You Y Z, Pan C Y. ^{60}Co γ-irradiation-initiated "living" free-radical polymerization in the presence of dibenzyl trithiocarbonate. Macromol. Rapid Commun., 2001, 22: 315～319

[15] Hong C Y, You Y Z, Bai R K, Pan C Y, G Borjihan G. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 2001, 39: 3934～3939

[16] Bai R K, You Y Z, Zhong P, Pan C Y. Controlled polymerization under ^{60}Co γ-irradiation in the presence of dithiobenzoic acid. Macromol. Chem. Phys., 2001, 202: 1970～1973

[17] You Y Z, Bai R K, Pan C Y. A novel approach to triblock copolymers: ^{60}Co γ-irradiation-induced copolymerization in the presence of a trithiocarbonate macroinitiator. Macromol. Chem. Phys., 2001, 202: 1980～1985

[18] Quinn J F, Barner L, Rizzardo E, Davis T P. Living free-radical polymerization of styrene under a constant source of γ-radiation. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 2002, 40: 19～25

[19] Quinn J F, Barner L, Davis T P, Thang S H, Rizzard E. Living free radical polymerisation under a constant source of gamma radiation - An example of reversible addition-fragmentation chain transfer or reversible termination? Macromol. Rapid Commun., 2002, 23: 717～721

[20] Barner L, Zwaneveld N, Perera S, Phan Y, Davis T P. Reversible addition-fragmentation chain-transfer graft polymerization of styrene: Solid phases for organic and peptide synthesis. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2002, 40: 4180～4192

[21] Barner L, Quinn J F, Barner-Kowollik C, Vana P, Davis T P. Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization initiated with γ-radiation at ambient temperature: an overview. Eur. Polym. J., 2003, 39: 449～459

[22] Hua D B, Cheng K, Bai R K, Lu W Q, Pan C Y. Rapid living free-radical polymerization of methyl acrylate under ^{60}Co γ-ray irradiation at room temperature. Polym. Int., 2004, 53: 821～823

[23] Hua D B, Zhang J X, Bai R K, Lu W Q, Pan C Y. Controlled/living free-radical polymerization in the presence of benzyl 9*H*-carbazole-9-carbodithioate under ^{60}Co γ-ray irradiation. Macromol. Chem. Phys., 2004, 205: 1125～1130

[24] Hua D B, Bai R K, Lu W Q, Pan C Y. Dithiocarbamate mediated controlled/living free radical polymerization of methyl acrylate under ^{60}Co γ-ray irradiation: Conjugation effect of N-group. J. Polym.

Sci., Part A: Polym. Chem., 2004, 42: 5670～5677

[25] Hua D B, Sun W, Bai R K, Lu W Q, Pan C Y. Study on controlled/living free-radical polymerization of methyl acrylate in the presence of benzyl 9*H*-carbazole-9-carbodithioate under thermal condition. Eur. Polym. J., 2005, 41: 1674～1680

[26] Ajayaghosh A, Francis R. Narrow polydispersed reactive polymers by a photoinitiated free radical polymerization approach. Controlled polymerization of methyl methacrylate. Macromolecules, 1998, 31: 1436～1438

[27] Ajayaghosh A, Francis R. A xanthate-derived photoinitiator that recognizes and controls the free radical polymerization pathways of methyl methacrylate and styrene. J. Am. Chem. Soc., 1999, 121: 6599～6606

[28] Francis R, Ajayaghosh A. Minimization of homopolymer formation and control of dispersity in free radical induced graft polymerization using xanthate derived macro-photoinitiators. Macromolecules, 2000, 33: 4699～4704

[29] Chiefari J, Mayadunne R T A, Moad C L, Moad G, Rizzardo E, Postma A, Skidmore M A, Thang S H. Thiocarbonylthio compounds (S=C(Z)S—R) in free radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT polymerization). Effect of the activating group Z. Macromolecules, 2003, 36: 2273～2283

[30] Corpart P, Charmot D, biadatti T, Zard S, Michelet D. Method for block polymer synthesis by controlled radical polymerization. WO9858974AL, 1998. Rhodia Chimie, 1998

[31] Hua D B, Xiao J P, Bai R K, Lu W Q, Pan C Y. Xanthate-mediated controlled/living free-radical polymerization under ^{60}Co γ-ray irradiation: Structure effect of O-group. Macromol. Chem. Phys., 2004, 205: 1793～1799

[32] Perrier S, Barner-Kowollik C, Quinn J F, Vana P, Davis T P. Origin of inhibition effects in the reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization of methyl acrylate. Macromolecules, 2002, 35: 8300～8306

[33] Hua D B, Ge X P, Bai R K, Lu W Q, Pan C Y. Dithioester (ZC(=S)SR) mediated 'controlled/living' free-radical polymerization of methyl acrylate under ^{60}Co γ-ray irradiation. Structure effect of Z-group. Polymer, 2005, 46 (25): 1～7

[34] Barner-Kowollik C, Vana P, Quinn J F, Davis T P. Long-lived intermediates in reversible addition-fragmentation chain-transfer (RAFT) polymerization generated by γ-radiation. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 2002, 40: 1058～1063

[35] Moad G, Chiefari J, Chong B Y K, Krstina J, Mayadunne R T A, Postma A, Rizzardo E, Thang S H. Living free radical polymerization with reversible addition - fragmentation chain transfer (the life of RAFT). Polym. Int., 2000, 49: 993～1001

[36] Wang A R, Zhu S P, Kwak Y W, Goto A, Fukuda T, Monterio M S. A difference of six orders of magnitude: A reply to "the magnitude of the fragmentation rate coefficient". J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 2003, 41: 2833～2839

[37] Kwak Y, Goto A, Fukuda T. Rate retardation in reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization: Further evidence for cross-termination producing 3-arm star chain. Macromolecules, 2004, 37: 1219 ～1225

[38] Kwak Y, Goto A, Tsujii Y, Murata Y, Komatsu K, Fukuda T. A kinetic study on the rate retarda-

tion in radical polymerization of styrene with addition-fragmentation chain transfer. Macromolecules, 2002, 35: 3026～3029

[39] He T, Zheng G H, Pan C Y. Synthesis of cyclic polymers and block copolymers by monomer insertion into cyclic initiator by a radical mechanism. Macromolecules, 2003, 36: 5960～5966

[40] Hua D B, Ge X P, Tang J, Zhu X L, Bai R K. Controlled free-radical polymerization of methyl acrylate in the presence of a cyclic trithiocarbonate under γ-ray irradiation at low temperature. Eur. Polym. J., 2007, 43: 847～854

[41] Hua D B, Ge X P, Tang J, Zhu X L, Bai R K, Pan C Y. Low-temperature controlled free-radical polymerization of vinyl monomers in the presence of a novel cyclic dixanthate under γ-ray irradiation. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 2007, 45: 2847～2854

[42] Millard P E, Barner L, Stenzel M H, Davis T P, Barner-Kowollik C. RAFT Polymerization of *N*-isopropylacrylamide and acrylic acid under γ-irradiation in aqueous media. Macromol. Rapid Commun. 2006, 27: 821～828

[43] Hu Z Q, Zhang Z C. "Gradient" polymer prepared by complex-radical terpolymerization of styrene, maleic anhydride, and *N*-vinyl pyrrolidone via γ-ray irradiation by use of a RAFT process: Synthesis, mechanism, and characterization. Macromolecules, 2006, 39: 1384～1390

[44] Yu Q B, Hua D B, Ge X P, Bai R K, Zhang M X. Controlled/living free-radical copolymerization of allyl glycidyl ether with methyl acrylate under ^{60}Co γ-ray irradiation. Polymer, 2006, 47: 6575～6580

[45] Chen Y W, Sun W, Deng Q, Chen L. Controlled grafting from poly (vinylidene fluoride) Films by surface-Initiated reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 2006, 44: 3071～3082

[46] Xu H X, Wang X B, Zhang Y F, Liu S Y. Single-step in situ preparation of polymer-grafted multiwalled carbon nanotube composites under ^{60}Co γ-ray irradiation. Chem. Mater. 2006, 18: 2929～2934

[47] Kiani K J T, Hill D, Rasoul F, Whittaker M, Rintoul L. Raft mediated surface grafting of t-butyl acrylate onto an ethyleneVpropylene copolymer initiated by gamma radiation. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 2007, 45: 1074～1083

[48] Hua D B, Cheng K, Bai W, Bai R K, Lu W Q, Pan C Y. A strategy for developing novel structural polyurethanes and functional materials. controlled/living free-radical polymerization of acryloyl azide under ^{60}Co γ-ray irradiation. Macromolecules, 2005, 38: 3051～3053

[49] Hua D B, Bai W, Xiao J P, Bai R K, Lu W Q, Pan C Y. A strategy for synthesis of azide polymers via controlled/living free radical copolymerization of allyl azide under ^{60}Co γ-ray irradiation. Chemistry of Materials, 2005, 17: 4574～4576

[50] Zheng H T, Hua D B, Bai R K, Hu K L, An L J, Pan C Y. Controlled/living free-radical copolymerization of 4-(azidocarbonyl) phenyl methacrylate with methyl acrylate under ^{60}Co γ-ray irradiation. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 2007, 45: 2609～2616

[51] Doit T, Matsumoto A, Otsu T. Elucidation of mechanism for living radical polymerization of styrene with *N*, *N*-diethyldithiocarbamate derivatives as iniferters by the use of spin trapping technique. J Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 1994, 32: 2241～2249

[52] Hong C Y, You Y Z, Bai R K, Pan C Y, Borjihan G. Controlled polymerization of acrylic acid under

^{60}Co irradiation in the presence of dibenzyl trithiocarbonate. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 2001, 39: 3934～3939

[53] Barner-Kowollik C, Quinn J F, Morsley D R, Davis T P. Modeling the reversible addition-fragmentation chain transfer process in cumyl dithiobenzoate-mediated styrene homopolymerizations: Assessing rate coefficients for the addition-fragmentation equilibrium. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem, 2001, 39: 1353～1365

[54] Monteiro M J, de Brouwer H. Intermediate radical termination as the mechanism for retardation in reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization. Macromolecules, 2001, 34: 349～352

[55] Barner-Kowollik C, Coote M L, Davis T P, Radom L, Vana P. The reversible addition-fragmentation chain transfer process and the strength and limitations of modeling: Comment on "the magnitude of the fragmentation rate coefficient". J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 2003, 41: 2828～2833

[56] McLeary J B, Calitz F M, McKenzie J M, Tonge M P, Sanderson R D, Klumperman B. Beyond inhibition: A ^{1}H NMR investigation of the early kinetics of RAFT-mediated polymerization with the same initiating and leaving groups. Macromolecules, 2004, 37: 2383～2394

[57] Mcleary J B, Mckenzie J M, Tonge M P, Sanderson R D, Klumperman B. Initialisation in RAFT-mediated polymerisation of methyl acrylate. Chem. Commun., 2004, 1950～1951

[58] Lovestead T M, Hart-Smith G, Davis T P, Stenzel M H, Barner-Kowollik C. Electrospray ionization mass spectrometry investigation of reversible addition fragmentation chain transfer mediated acrylate polymerizations initiated via ^{60}Co γ-irradiation: mapping reaction pathways. Macromolecules 2007, 40: 4142～4153

[59] Hart-Smith G, Lovestead T M, Davis T P, Stenzel M H, Barner-Kowollik C. Mapping formation pathways and end group patterns of stimuli-responsive polymer systems via high-resolution electrospray ionization mass spectrometry. Biomacromolecules, 2007, 8: 2404～2415

[60] Liu J Q, Bulmus V, Herlambang D L, Barner-Kowollik C, Stenzel M H, Davis T P. In situ formation of protein-polymer conjugates through reversible addition fragmentation chain transfer polymerization. Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46: 3099～3103

有机催化剂法受控合成生物降解聚合物

李　弘

（南开大学高分子化学研究所　教育部吸附分离功能材料重点实验室　天津　300071）

近年来，随着医药、生物医学的迅猛发展和环境保护的迫切需要，世界范围内对于生物降解聚合物的需求与日俱增，关于此类聚合物合成的新催化剂、新方法、材料改性等方面的研究已成为当前国际高分子科学界颇受重视的前沿性研究课题。在各类合成生物医用降解材料中，以脂肪族聚酯［聚乳酸（PLA）、聚乙醇酸（PGA）、聚己内酯（PCL）等］及聚酯共聚物（PLA-PGA、PLA-PCL等）最受重视。由于此类材料具有优良的生物降解性、生物相容性（如不产生机体排异效应）、生物安全性（降解产物可参与人体内糖代谢，无残留），从而已广泛应用于以下领域：①控释及靶向药物载体、生物活性分子（如生长激素、牛血清蛋白、疫苗等）的释放载体；②吸收性、植入性医用材料（如手术缝合线，骨骼接合固定材料，血管、尿道、神经末梢管道接合支撑材料，组织再生支架材料等）[1~6]。即使是在环境保护方面，此类材料也可望在不久的将来为人类做出重大贡献。近年来，由于采用农副产品为原料经发酵法制备乳酸的工艺不断改进和生产成本的大幅度降低，以玉米葡萄糖（corn-derived dextrose）为原料无溶剂法低成本连续化生产聚乳酸的工艺已研发成功[7~10]。因此，利用生物降解材料制作包装材料、食品袋、微波及快餐容器、农用薄膜等以代替石油基不可降解塑料制品已指日可待，从而更好地保护我们赖以生存的环境。

聚乳酸类生物降解性聚酯有两种合成工艺路线，即缩聚法和开环聚合法。羟基酸的缩聚是一种平衡聚合反应，因此通常难以制得高相对分子质量聚合物，并且由于聚合反应不具备活性聚合及立构专一性聚合的特征，因此聚酯类生物降解聚合物主要采用环酯单体（如丙交酯 LA、乙交酯 GA、己内酯 CL 等）开环聚合法制备。辛酸亚锡（2-乙基已酸锡，$SnOct_2$）是商品化聚乳酸生产所用的催化剂。尽管 $SnOct_2$ 因具有催化活性高、不易发生消旋化反应、普适性好等优点而在生产及科研中得到广泛的应用，但研究证明，$SnOct_2$ 具有细胞毒性。由于聚合反应后很难将同聚合物键合的 Sn（Ⅱ）由聚合物中彻底去除，因此采用 $SnOct_2$ 作为催化剂合成的生物降解性聚酯用作人类药用、植入性医用材料的安全性问题已受到医用材料科学家的质疑。研发兼具优良催化性能及生物安全性的非锡或无锡型催化剂应用于生物降解性聚合物的合成，是近年来世界各国从事生

物医用材料研究的科学家关注和呼吁的亟待解决的问题。

聚合物的性能本质上取决于分子的一级结构，生物降解性聚合物也不例外，其热性能、力学性能、降解性能等在很大程度上取决于聚合物分子的一级结构——相对分子质量、相对分子质量分布、分子链的立体构型（等规、间规、等规嵌段、无规等）及其立构规整程度等。全同立构的聚 L-丙交酯（即聚 L-乳酸）为结晶性聚合物（结晶度 70%），其热性能优良（T_g，67℃；T_m，180℃），力学性能佳，但降解速率较慢。无定形聚丙交酯的热性能（$T_g \approx$r. t.）及力学性能均远逊于全同立构的聚丙交酯，但降解速率较快。间规立构的聚丙交酯的性能则介于上述二者之间（如 T_m 为 152℃）。不同性能的聚合物适合不同的用途。根据材料使用所需要的性能来进行生物降解聚合物的目的性合成——生物降解性聚合物的分子设计与裁制，是近年来生物医用降解聚合物合成研究领域中最受重视的研究方向之一。

近 10 年来，世界各国的高分子化学家已经研制出多种非锡金属络合物用于催化丙交酯类环酯的活性、立构专一性、立构选择性开环聚合反应，如 Al（Ⅲ）的位阻型席夫碱配体络合物 Al(Salen)(OR)[11~24]及烷氧基络合物 Red-Al[25]；Fe（Ⅱ）的烷氧基原子簇络合物［(THF)NaFe(OtBu)$_3$］[26]，Zn（Ⅱ）的亚胺配体络合物[27~29]等。这些络合物不仅毒性远低于 $SnOct_2$，而且显示出优良的活性聚合和（或）立构专一性聚合催化性能，从而使生物医用降解材料的合成步入分子设计的时代。

生物降解材料被用作生物活性物种或活性组织载体或支架材料时要求材料不能含有金属，因此研发不含金属的有机化合物作为催化剂，经活性或立构专一性开环聚合反应合成具有特定相对分子质量或特定立构的生物降解性聚合物是当前生物医用降解材料合成研究领域中全新的挑战。第一个可引发丙交酯活性开环聚合反应的无金属引发体系是 Hedrick 等报道的氨基吡啶-醇双组分引发体系，其中醇［EtOH，$PhCH_2OH$，$(CH_3)_2CHOH$］为引发剂，而氨基吡啶（4-二甲氨基吡啶 DMAP 或 4-吡咯烷基吡啶 PPy）为催化剂（图 1）。开环聚合反应可在溶液（CH_2Cl_2，35℃）或本体（135℃）状况下进行，聚合反应的速率颇高，合成所得聚合物的相对分子质量分布很窄（表 1）[30]。

例如，以 DMAP-EtOH 为引发体系时，当 $[LA]_0/[EtOH]_0 = 100$，$[DMAP]_0/[EtOH]_0 = 2$，在二氯甲烷溶剂中及 35℃下反应 20 min 即得到聚合度为 78 的聚合物，其相对分子质量分布系数（PDI）为 1.10。以 DMAP-$PhCH_2OH$ 为引发体系，当 $[LA]_0/[PhCH_2OH]_0 = 2$ 时，在 135℃进行本体聚合反应，经 20 min 反应后即得到聚合度为 120 的聚合物，其 PDI 值为 1.14。聚合反应动力学研究表明，M_n（聚合物数均相对分子质量）与单体转化率关系曲线呈线性关系，证明了聚合反应的活性特征。

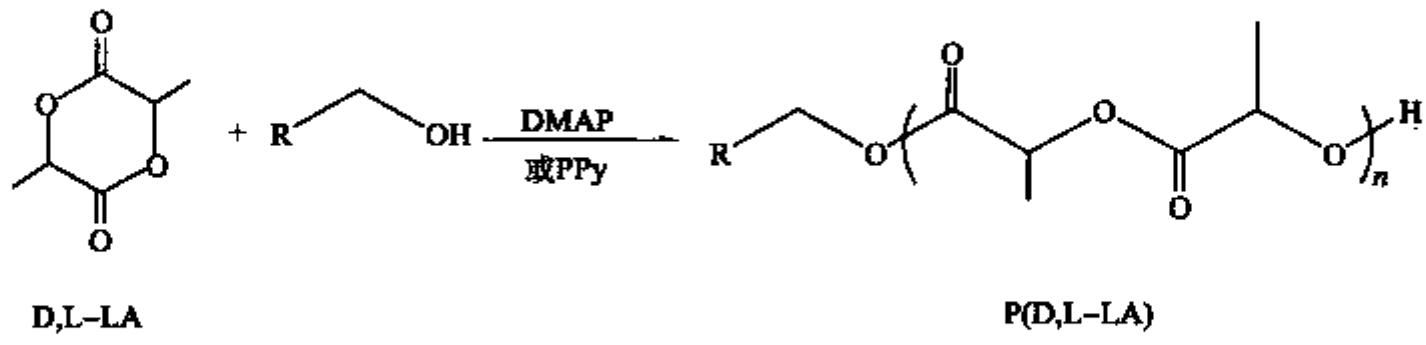


图 1　氨基吡啶-醇双组分引发体系的开环聚合反应

表 1　氨基吡啶-醇体系引发的丙交酯开环聚合反应

No.	单体 (M)	催化剂 (Cat)	引发剂 (I)	$[Cat]_0$ / $[I]_0$[1)]	$[M]_0$ / $[I]_0$[2)]	溶剂	温度 /℃	时间	聚合物 DP[3)]	聚合物 PDI
1	D, L-LA	DMAP	EtOH	4.0	100	CH_2Cl_2	35	64h	78	1.10
2	D, L-LA	DMAP	$PhCH_2OH$	2.0	140	—	135	20 min	120	1.14
3	D, L-LA	PPy	EtOH	2.0	30	CH_2Cl_2	35	20h	31	1.10
4	D, L-LA	PPy	$PhCH_2OH$	2.0	30	CH_2Cl_2	35	20h	27	1.08
5	L-LA	DMAP	EtOH	2.0	30	—	35	20h	29	1.06
6	L-LA	DMAP	$PhCH_2OH$	2.0	60	—	185	8 min	50	1.14

1) 催化剂与引发剂起始的当量比。

2) 单体与引发剂起始摩尔浓度比。

3) DP：数均聚合度。

Hedrick 等认为聚合反应遵循活化单体机理(monomer-activated mechanism，图 2)。

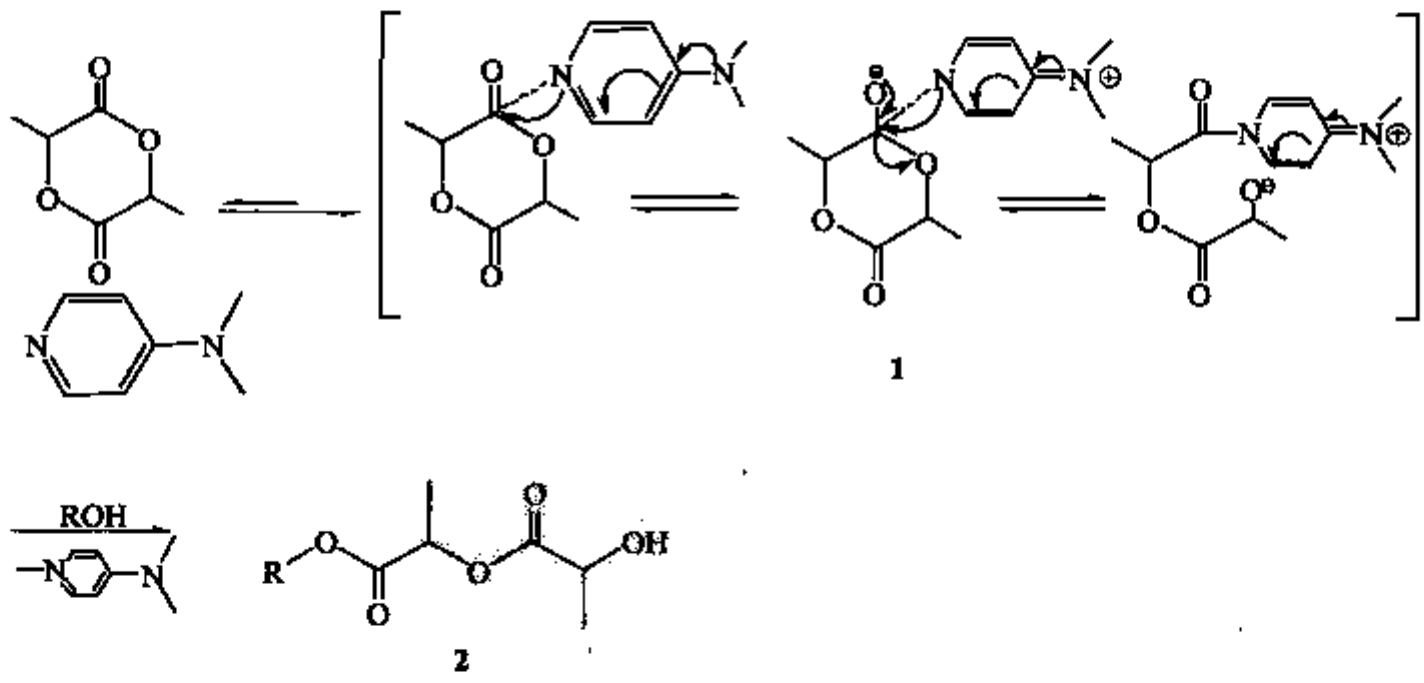


图 2　氨基吡啶-醇引发丙交酯活性开环聚合反应机理

催化剂分子（DMAP）的吡啶环上氮原子对单体丙交酯分子中羰基碳原子的亲核攻击导致单体分子中酰氧键断裂，引发反应是通过醇分子与上述单体-催化剂活化络合物过渡态 1（LA-DMAP）反应生成一端为酯基另一端为羟基的初级开环加成物种 2，并再生出催化剂（DMAP）。增长反应是通过带末端羟基的大分子作为引发剂与单体-催化剂活化络合物 1 反应进行的（图 2）。值得指出的是，上述机理中单体-催化剂活化络合物过渡态 1 的生成并无直接的实验证明，仅仅是一个推论。因此，关于这一开环聚合反应的机理尚有待进一步考证。另外，本方法所用催化剂 DMAP 及 PPy 价格昂贵，并且用量较大（为引发剂的 2～4 倍）。作为对本方法的改进，Hedrick 等继而又报道了一种以 R_3P 为催化剂的双组分引发体系 R_3P-$PhCH_2OH$（R_3P 为 Bu_3P，t-Bu_3P，Me_2PhP，$MePh_2P$，Ph_3P 等）[31]。对于丙交酯的开环聚合反应，在所选择的各种 R_3P 中以 n-Bu_3P 催化活性最高。当三烷基膦中烷基被芳基取代后，催化活性降低。Bu_3P-$PhCH_2OH$ 引发的丙交酯的开环聚合反应显示较好的受控聚合特征，当 $[M]_0/[I]_0=100$ 时，在 135℃下本体聚合所得聚合物的 PDI 为 1.16。

氮杂环卡宾化合物（*N*-heterocyclic carbenes，NHC）与醇组成的双组分体系是环酯开环聚合的高效无金属引发体系[32,33]。例如，结构如图 3 所示的氮杂环卡宾化合物 NHC_1 与 $PhCH_2OH$ 组成的双组分体系可在温和条件下（25℃，THF 溶液）快速引发丙交酯的活性开环聚合反应。

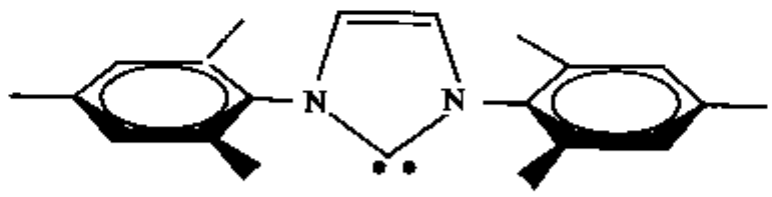


图 3　*N*，*N*′-双(2，4，6-三甲苯基)-氮杂环卡宾的分子结构

对于 L-LA 开环聚合，当 $[M]_0/[I]_0=200$，$[Cat]_0/[I]_0=1.5$ 时，在 THF 溶液中（25℃）反应 2h 后单体转化率达 63%。生成聚合物的聚合度为 120，PDI 值为 1.12。这一体系对内酯的开环聚合活性明显低于交酯的。例如，当 $[M]_0/[I]_0=100$，$[Cat]_0/[I]_0=0.5$，在 THF 中及 25℃条件下反应 20h 后单体转化率达 99%，生成聚合物的聚合度（DP）为 97，PDI 值为 1.33。

利用原位产生的 NHC_2（图 4）与 $PhCH_2OH$ 组成的双组分引发体系还成功地进行了 ε-己内酯（CL）与 L-LA 的嵌段共聚合反应（图 5）。所得嵌段共聚物 PCL-PLA 的相对分子质量为 30 000，PDI 值为 1.38。其中，PCL 嵌段的数均相对分子质量为 9000[34]。

上述聚合反应所用催化剂 NHC 也可用原位法方便地制备（图 4）。

近来，利用一种位阻型三唑卡宾（图 6a）与乙二醇组成的双组分体系还成

功地合成了一种三嵌段聚酯共聚物[35,36]。

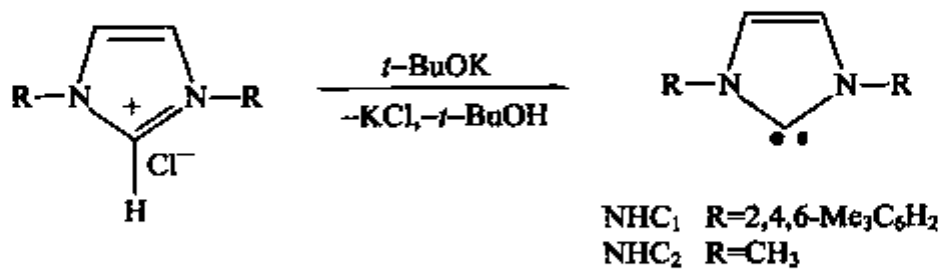


图 4　氮杂环卡宾化合物的原位制备方法

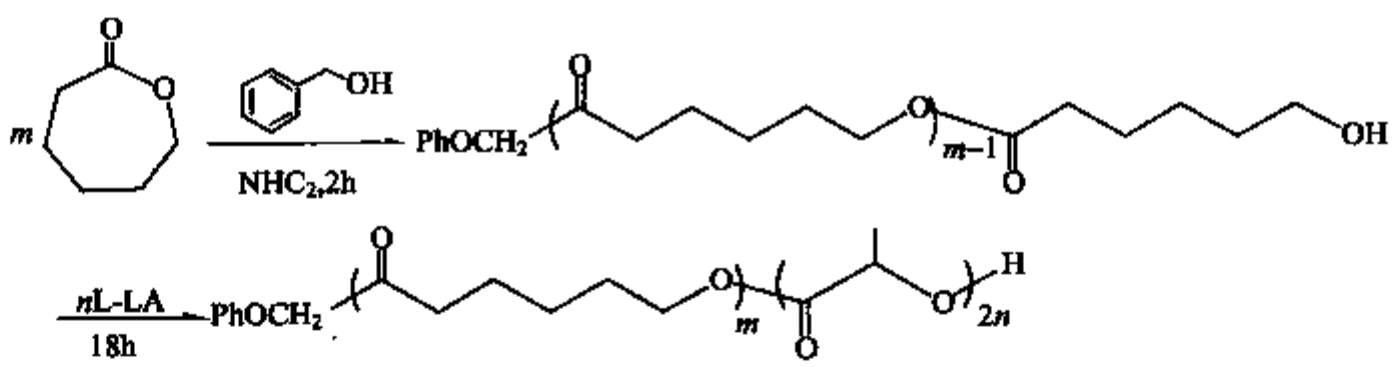


图 5　ε-己内酯与 L-LA 的嵌段共聚合反应

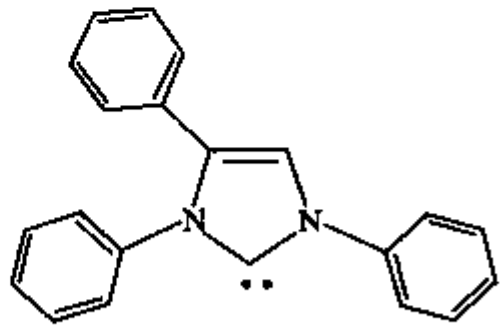


图 6a　1,3,4-三苯基-1,2,4-三唑-5-卡宾

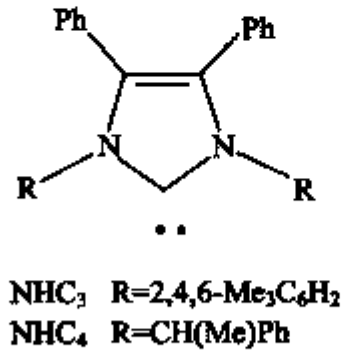


图 6b　1,2,3,4-四取代氮杂环卡宾

有意义的是，高位阻型 NHC 化合物 NHC_3（图 6b）与醇（4-苄基-1-丁醇，pBuOH）组成的双组分体系引发的丙交酯的开环聚合反应不仅是活性聚合，同时也是立构选择性聚合。对于外消旋丙交酯（rac-LA），采用 NHC_3-pBuOH 引发体系，当 $[M]_0/[I]_0=100$，在−70℃反应 2h，聚合反应的转化率即达 91%，生成聚合物（DP=95，PDI=1.20）的等规度高达 90%。进一步对手性 NHC_4 催化丙交酯开环聚合反应的研究发现：当对映异构体纯的催化剂 R，R-NHC_4 与外消旋催化剂 rac-NHC_4 分别用于催化 rac-LA 的开环聚合反应（−70℃，$[M]_0/[I]_0=100$，2h，Conv.：96%，DP：95）时，在这两种情况下聚合反应所生成 PLA 的等规度毫无差别（Pi 88%）。这充分说明在这一开环聚合反应生成聚合物立构控制方面起决定作用的因素是催化剂活性中心部位立构拥挤程度，

而不是催化剂的手性（光学）纯度。因此 Hedrick 认为，位阻型 NHC 催化 rac-LA 的开环聚合的立构控制遵循“链端构型控制机理”（chain-end stereocontrol mechanism）而不是“部位控制机理”（site-control mechanism）：增长活性大分子物种带羟基末端的 PLA 的聚合链中最后一个插入的单体单元的立体构型对 LA 开环聚合的立构诱导起主要作用，因为它们选择性地攻击与其构型相同的单体-催化剂活化络合物。这解释了利用非手性催化剂 NHC_3 催化 rac-LA 聚合得到高等规度 PLA 的机理（图 7）[37]。

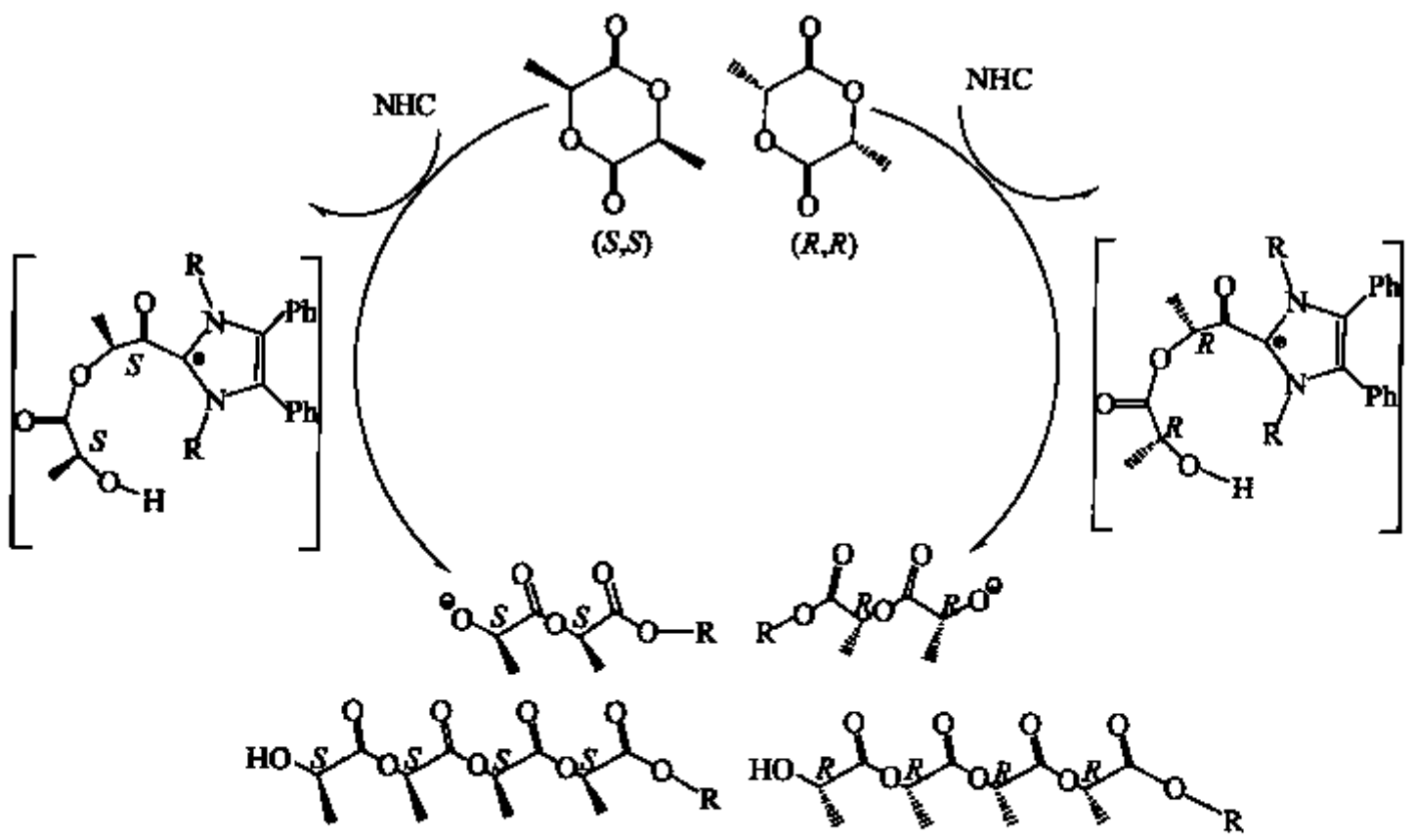


图 7　NHC_3 催化 rac-LA 开环聚合反应合成等规聚丙交酯的机理

利用 NHC_3 催化 meso-LA 的开环聚合反应得到了高等规度杂同立构（heterotactic）PLA 是 NHC 催化 LA 开环聚合反应生成物立构遵从“链端立构控制机理”的进一步证明（图 8）。

利用上述无金属的有机催化剂（氨基吡啶、膦、氮杂环卡宾）与醇类组成的双组分体系高效地实施了丙交酯的活性和（或）立构选择性开环聚合反应，这充分地展示了有机催化法在生物降解性聚合物受控合成方面的强大生命力。美中不足的是，上述三类有机化合物仍有一定的毒性。因此，研发利用无毒或仿生型有机化合物作为催化剂进行丙交酯类环酯的受控聚合反应不仅是有理论的，而且是有重要实际意义的高度挑战性研究工作。

胍是一种天然有机碱，存在于许多种食用蔬菜（如蘑菇、甜菜、萝卜）及海产品（牡蛎、扇贝等）中，是有益健康的成分。胍的多种衍生物是优良的药物（如抗肿瘤药物胍唑、抗高血压药物胍乙啶等）。有多种胍衍生物存在于人体内并

参与人体内的代谢，如精氨酸、肌酸、肌酐等都是胍的衍生物，它们参与人体内精氨酸代谢及储能-释能过程。如果能利用此类生物始源的无毒有机胍化合物作为催化剂进行丙交酯类环酯的活性或立构专一性聚合反应，将为高度生物安全性生物降解聚合物与材料的设计与裁制提供全新的方法。本章作者及其研究室在国家自然科学基金（No. 20074016）的资助下，于国内外率先开展了以仿生物质有机胍化合物为催化剂/引发剂进行丙交酯类环酯活性及立构专一性开环聚合反应合成生物降解聚合物方面的研究工作。对肌酐、肌酸、胍基乙酸等生物质有机胍化合物催化丙交酯开环聚合性能进行了系统对照性研究后，发现肌酐催化的L-丙交酯的开环聚合具有立构专一性聚合反应的特征（图 9）。在本体聚合反应条件下（$[M]_0/[I]_0=100$，160℃），经 96h 聚合反应可达终点（单体转化率>97%），生成窄相对分子质量分布的聚合物（M_n：1.56×10^4，PDI：1.28，表 2）。

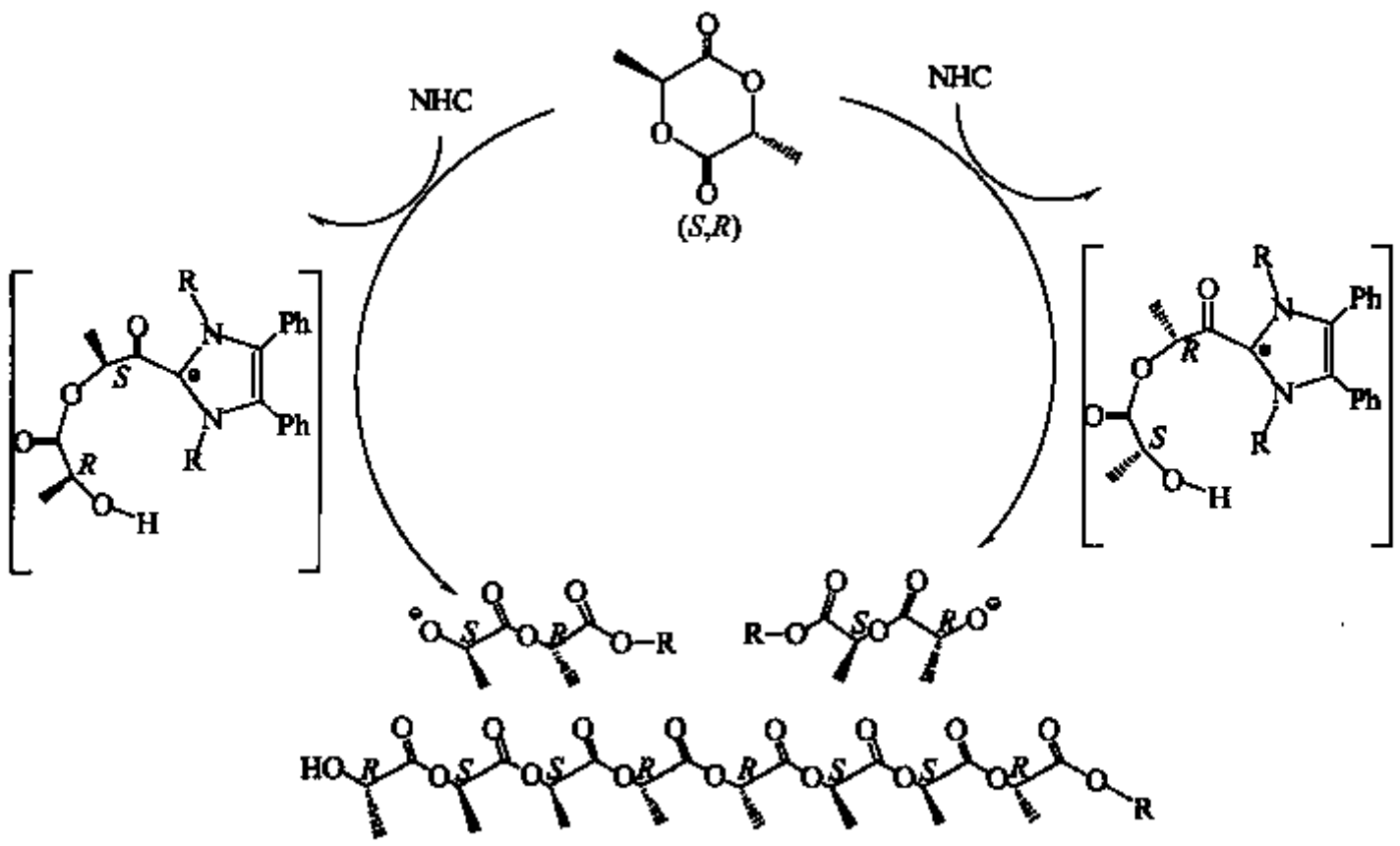


图 8 NHC_3 催化 meso-LA 开环聚合反应合成杂同立构聚丙交酯的机理

表 2 肌酐催化的 L-丙交酯开环聚合反应

No.	温度/℃	产率/%	$M_n/10^4$	PDI
1	120	80.4	0.67	1.25
2	135	85.7	0.88	1.20
3	160	97.0	1.56	1.28

注：$[L\text{-}LA]_0/[CR]_0=100$，本体聚合，聚合时间 96h，CR：肌酐。

有意义的是，对所合成 P(L-LA) 的^{13}C NMR 分析表明，聚合物具有颇高的

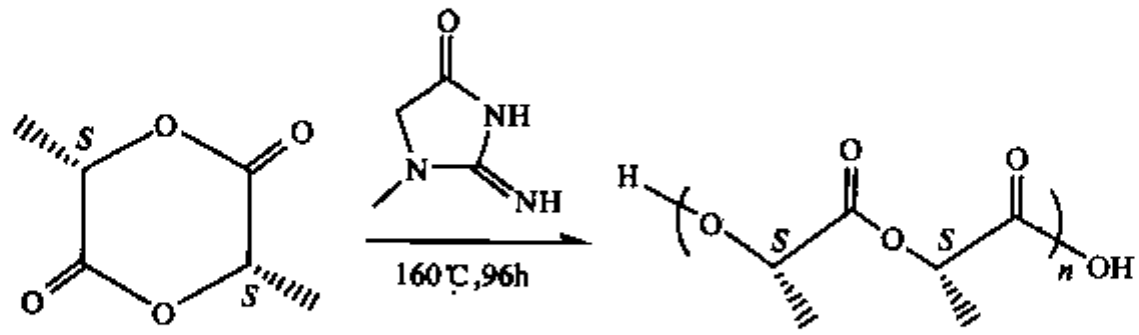
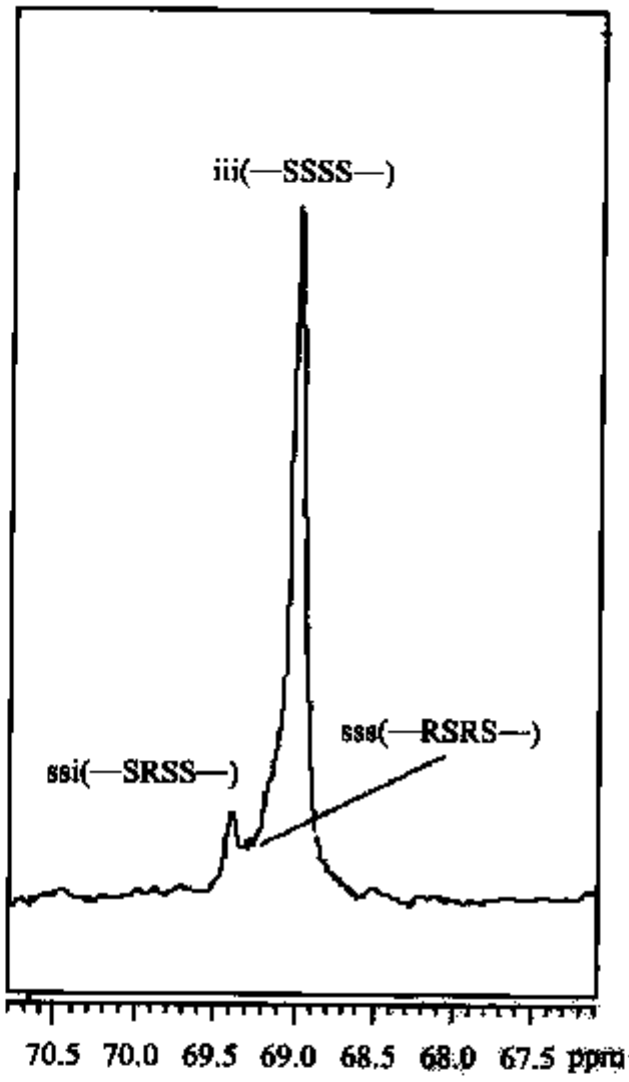


图 9　肌酐催化的 L-丙交酯的立构专一性开环聚合反应

等规度（Pi≥83%，图 10），由于所用单体 L-LA 的光学纯度仅为 e. e. 96%，因此肌酐催化的 L-LA 开环聚合反应具有良好的立构专一性[38]。



130℃，18h，$[LLA]_0/[I]_0=100$，本体聚合

iii(—SSSS—)：重复单元等规连接；

sss(—RSRS—)：重复单元间规连接；

ssi(—SRSS—)：重复单元无规连接

图 10　肌酐催化 L-丙交酯开环聚合产物的^{13}C NMR 谱图

研究证明，离子型聚合终止剂及自由基聚合终止剂均对进行中的肌酐催化的

丙交酯开环聚合反应毫无作用，从而证明聚合反应遵循配位聚合机理。聚合反应中增长活性大分子物种结构表征（图 11）证明其活性端为肌酐胍镥—烷氧键结构，聚合反应终止（大分子活性物种水解）后，聚合物分子两端分别带有羟基和羧基。

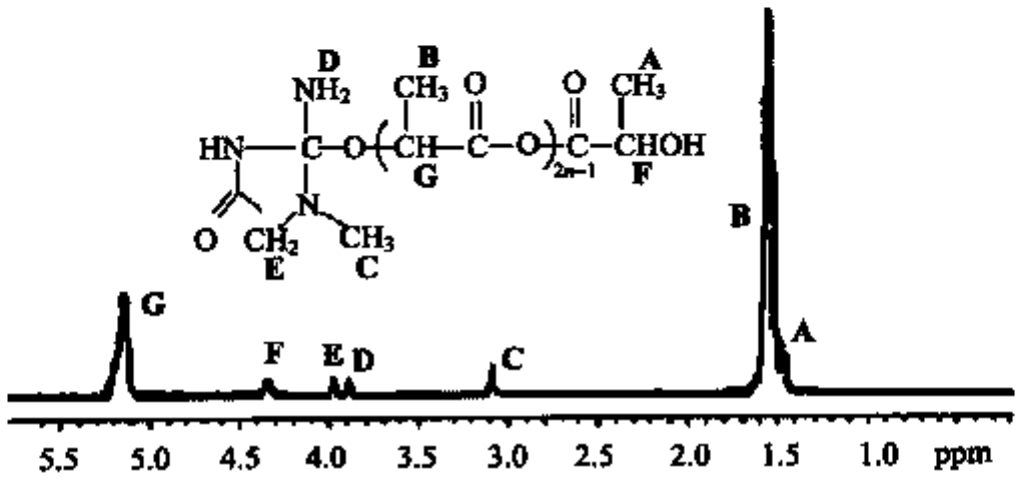


图 11　肌酐催化 L-LA 的开环聚合反应中增长大分子活性物种^{1}H NMR 谱图

（25℃，400MHz，$CDCl_3$，本体聚合：$[L\text{-}LA]_0/[CR]_0=50$，120℃）

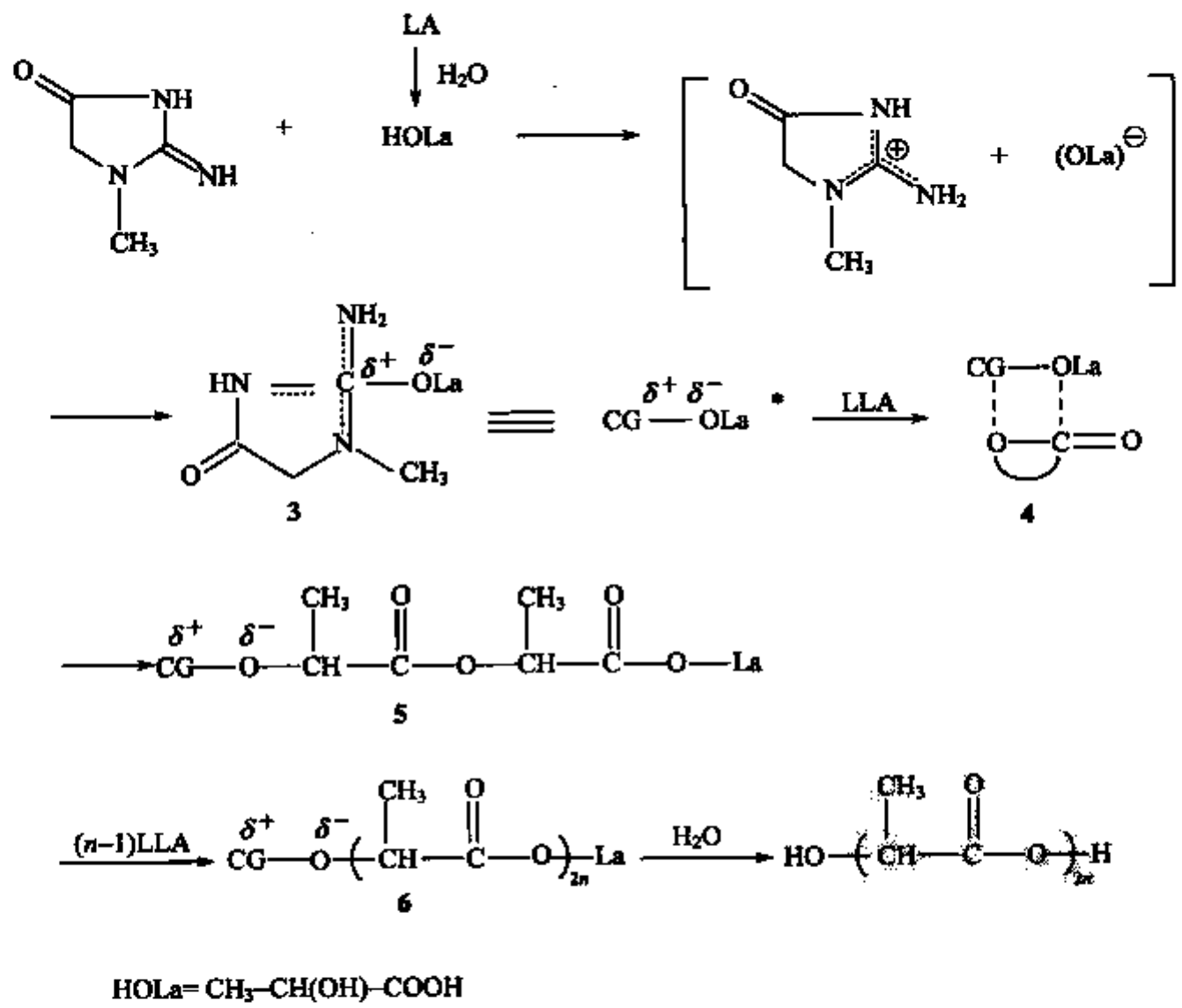


图 12　肌酐催化丙交酯开环聚合反应机理

根据上面的研究推断，肌酐催化丙交酯开环聚合反应遵循配位-插入机理，引发活性物种为原位生成的乳酸肌酐胍 CG—OLa（图 12，**3**），单体 LA 以酰氧键（O—CO）与引发物种的肌酐胍鎓碳-烷氧键 CG—OLa 配位而被活化（图 12，**4**），断裂后插入引发活性键 CG—OLa。生成初级增长活性物种（图 12，**5**），链增长反应遵从相同的配位插入模式，增长大分子活性物种（图 12，**6**）的活性端为胍鎓—烷氧键结构。

肌酐催化的 L-丙交酯开环聚合反应显示出良好的立构专一性聚合反应特征，但美中不足的是，这一聚合反应为非活性聚合反应。由于研究证明肌酐催化丙交酯开环聚合反应的引发活性物种本质上为羧酸肌酐胍，因此根据这一催化剂结构要素设计合成了一种乙酸六丁基胍（HBG · OAc）催化剂（图 13）。研究证明，HBG · OAc 可高效地引发丙交酯（L-LA，D，L-LA）的活性开环聚合反应[39]。

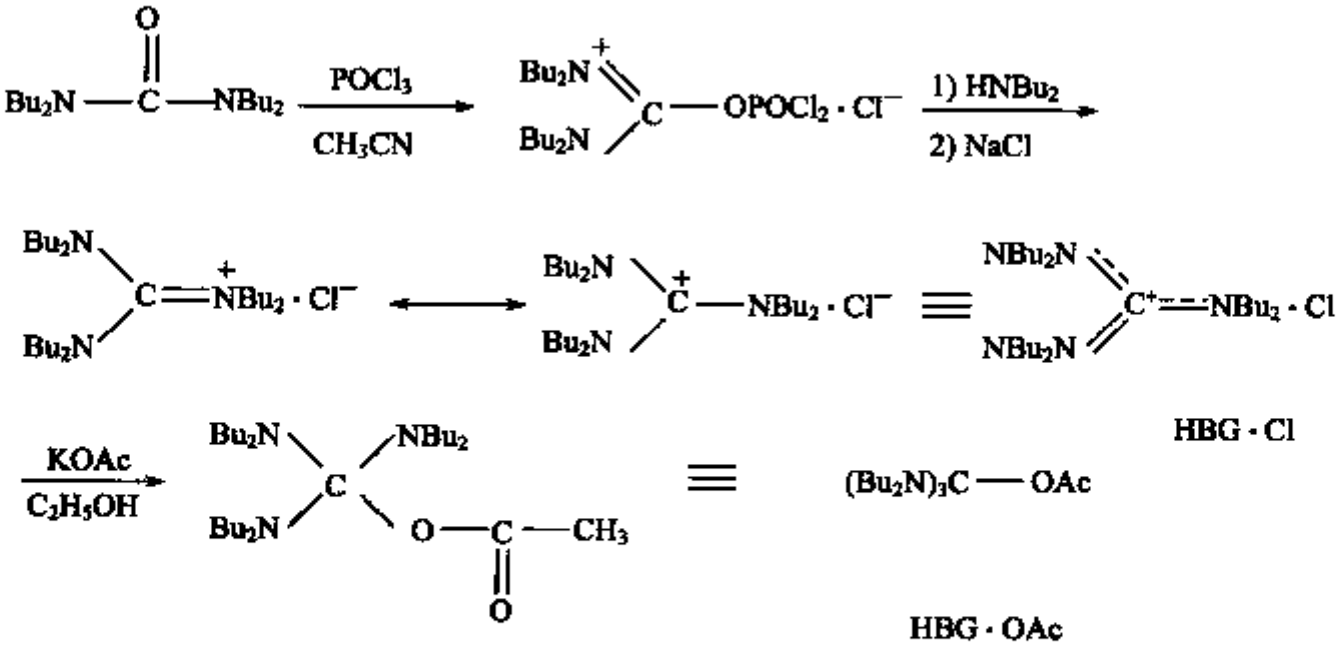


图 13　乙酸六丁基胍的合成

聚合反应动力学研究表明，这一聚合反应显示活性聚合的典型特征，$\ln[M]_0/[M]_t$-t（反应时间）及 M_n-浓度关系均为直线关系。HBG · OAc 引发的丙交酯本体聚合反应可在温和条件及短时间内完成。例如，当 $[M]_0/[I]_0=150$，在 120℃，经 18h 聚合反应即达完全（单体转化率≥96.5%），生成聚合物相对分子质量与理论计算值吻合，并且相对分子质量分布极窄（M_n：2.0×10^4，PDI：1.07～1.10）（表 3）。自由基及离子型聚合终止剂添加实验证明，HBG · OAc 引发的丙交酯开环聚合反应遵从配位聚合机理；聚合反应的 ^{1}H NMR 跟踪及增长大分子活性物种结构分析证明，增长活性物种的活性端为胍鎓碳—烷氧键结构。据此提出图 14 所示聚合反应机理。L-丙交酯开环聚合产物的 ^{13}C NMR 分析证明，其所合成 P(L-LA) 为等规聚合物（等规度≥80）。因此，HBG · OAc 引发的 L-LA 开环聚合既为活性聚合反应，又为立构专一性聚合反应。

表 3　乙酸六丁基胍引发丙交酯开环聚合反应*

No.	单体	温度/℃	时间/h	产率/%	$M_n/10^4$	PDI
1	L-LA	110	24.0	99.5	1.99	1.09
2	L-LA	120	18.0	98.5	2.05	1.07
3	D, L-LA	120	18.0	96.5	2.00	1.10
4	D, L-LA	130	12.0	96.0	1.99	1.12

* 本体聚合，$[LA]_0/[I]_0=150$，I：乙酸六丁基胍。

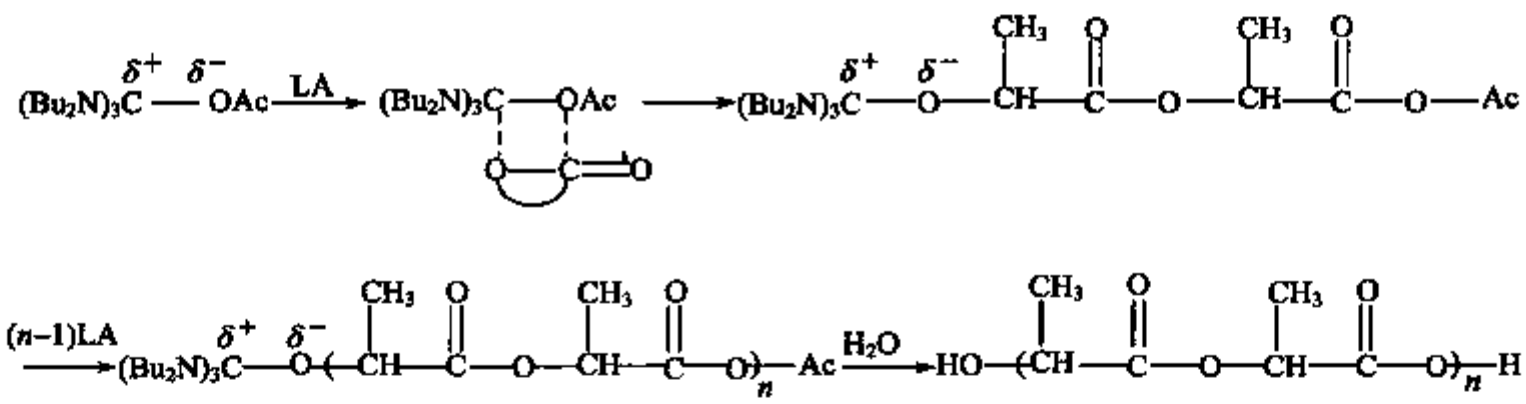


图 14　乙酸六丁基胍催化环酯开环聚合机理

Le-Percheck 曾报道，双环胍 TBD［1,5,7-三氮杂双环(4,4,0)-5-癸烯］（图 15）可催化己内酯、丙交酯的开环聚合，但聚合反应不具备活性聚合特点，所合成聚合物的相对分子质量分布较宽[40]。近来，Hedrick 等发现双环胍 TBD-pBuOH 组成的双组分体系是 L-丙交酯活性开环聚合反应的一种高活性引发体系。在室温下及二氯甲烷溶剂中，聚合反应可在极短时间内完成（$[M]_0/[I]_0=100$，20s，单体转化率 99%），生成聚合物的相对分子质量分布较窄（PDI=1.19），但聚合物相对分子质量实测值（$M_n=24\ 200$）与按照活性聚合反应计算的理论值（$M_n=14\ 256$）差距较大。这一双组分体系对己内酯（ε-CL）开环聚合反应的引发活性低于 L-LA，并且这一双组分体系不能应用于引发 β-丁内酯的开环聚合反应中。利用这一引发体系还合成了 δ-戊内酯（δ-VL）与丙交酯（D, L-LA）的嵌段共聚物。关于 TBD 催化开环聚合反应的机理，Hedrick 认为是一种“双功能亲核机理”（bifunctional nucleophilic mechanism）。TBD 的亚胺氮（N═）对单体羰基碳的亲核攻击导致中间体 TBD-酰胺（图 15，**7**）的生成，后者很容易将临近的质子化氨基上的质子转移给单体酰氧键的 O 原子，使单体的酰氧键断裂生成 TBD-酰胺（图 15，**8**）。引发剂醇分子继而与 **8** 中新生成的亚胺氮生成氢键而被活化，同时其烷氧基亲核攻击 TBD-酰胺中间体的羰基碳（图 15，**9**）再生出游离的 TBD，并同时生成一端为羟基、一端为酯基的开环加成物种（图 15，**10**），后者可进一步作为增长反应的引发剂。根据这一机理，TBD 是一种双功能活化剂，它既能活化单体又能活化引发剂（ROH）。单体开环过程中

涉及二次亲核基元反应，即①TBD 亚胺氮亲核攻击单体羰基碳；②醇或聚合物醇分子中烷氧基亲核攻击 TBD-酰胺中间体中的羰基碳原子（图 15）[41]。

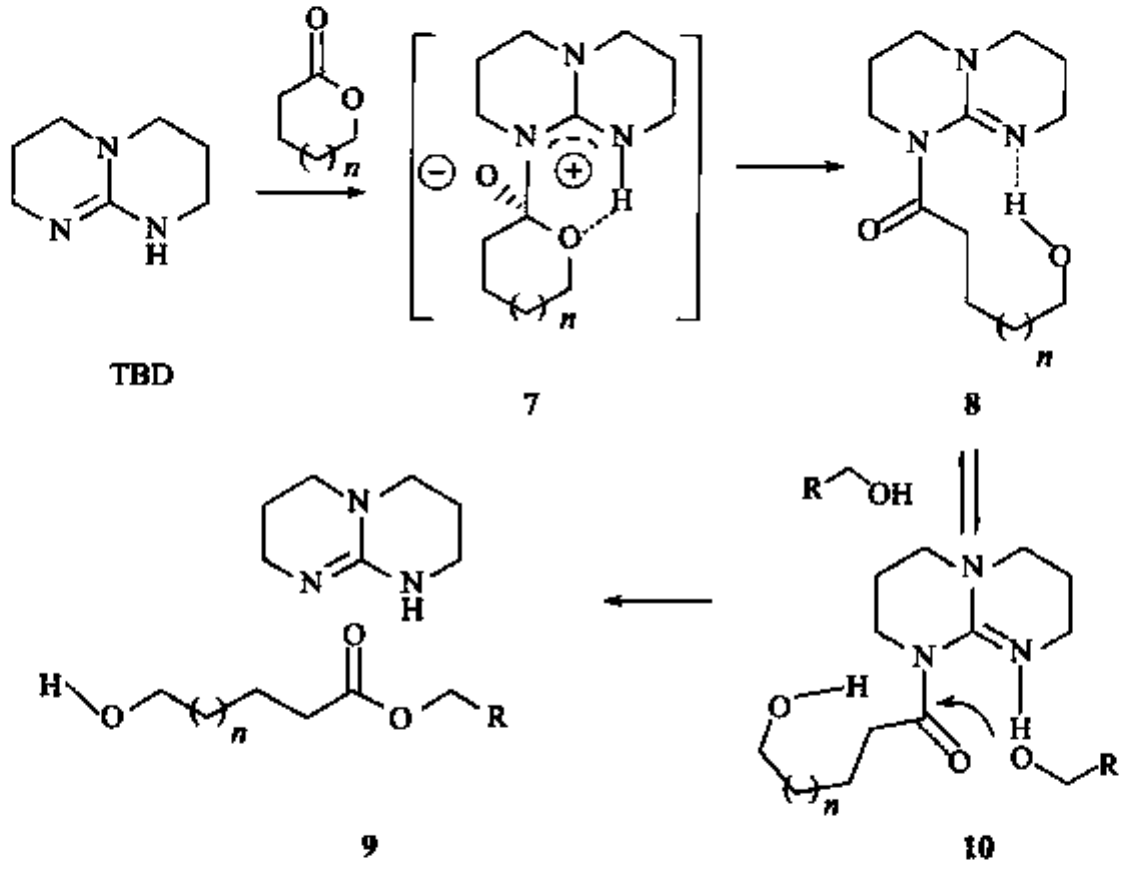


图 15　双环胍 TMD 引发环酯开环聚合机理

这一机理中所述反应中间体的生成并无直接的实验证据，只是一种推断。同时，这一机理也无法解释为什么 TBD-pBuOH 这一双组分引发体系不能引发 β-丁内酯的开环聚合反应。

一种 *N*，*N*′-双取代的硫脲衍生物 DSTU（图 16）与 pBuOH 组成的双组分体系也可引发丙交酯的活性开环聚合反应。催化剂 DSTU 的催化作用机理与 TBD 类似，也是一种双功能活化剂，DSTU 催化的开环聚合反应遵循完全类同于 TBD 催化聚合的机理[42]。

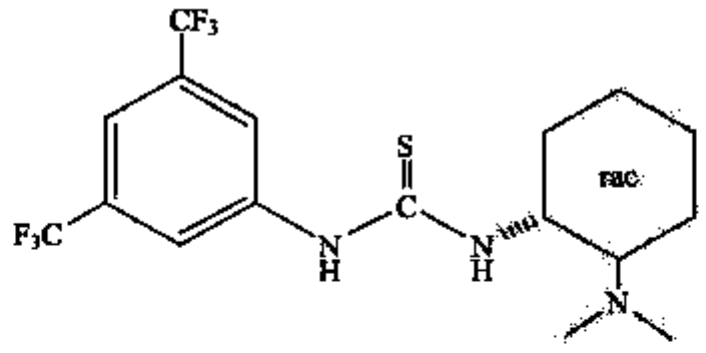
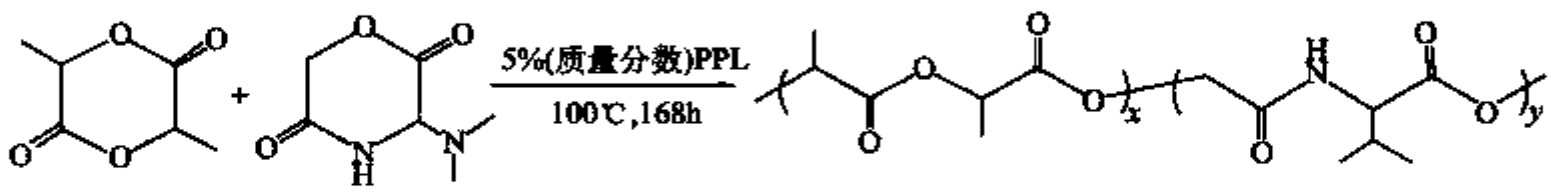


图 16　可催化环酯开环聚合的一种 *N*，*N*′-双取代硫脲

六烷基胍镓的氢卤酸盐（如六丁基氯化胍，四甲基二丁基溴化胍等）也能催化环酯的开环聚合，但该聚合反应不具备活性聚合特征[43]。无毒的天然氨基酸（L-丙氨酸、L-亮氨酸、L-苯丙氨酸、L-脯氨酸等）也可以催化 ε-己内酯的开环聚合反应，但是生成聚合物的相对分子质量分布较宽（PDI＞1.50），聚合反应是非活性的[44]。

酶催化环酯开环聚合反应合成生物降解聚合物也是近年来在生物医用降解材料合成领域中引起重视的研究方向之一，并已取得引人注目的进展。例如，利用脂酶 PS 催化丙交酯的开环聚合反应得到了高相对分子质量聚丙交酯（2.7×10^5），并且相对分子质量分布很窄（PDI＝1.1～1.3）。美中不足的是，除线形聚合物外，还有相当数量的环寡聚体生成，并且聚合反应有明显诱导期。研究证明，脂酶 CA 对于 ε-己内酯的开环聚合反应也具有相当高的催化活性，已合成出相对分子质量高达 4×10^4 的聚合物[45]。近来，Feng 等利用脂酶 PPL 催化吗啉二酮 IPMD（3S-异丙基-吗啉-2,5-二酮）的开环均聚及其与 D,L-LA 的共聚合反应合成了窄相对分子质量分布（PDI＝1.03～1.05）的聚（酯-酰胺）PIPMD-PDLLA（图 17），遗憾的是聚合物产率很低（产率为 20%～42%）[46]。



D,L-LA IPMD PIPMD-PDLLA

图 17 聚(酯-酰胺) PIPMD-PDLLA 的聚合

酶催化生物降解聚合物的合成在近年来已取得的进展令人鼓舞，但要实现规模化工业生产仍有许多问题需要解决。酶促聚合反应是高分子合成化学中一个独立的专业化领域，详细论述这方面研究工作已超出本章范围，需要详细了解这一领域中研究工作的读者请参考相关文献[47～54]。

合成聚肽具有优良的生物相容性和生物吸收性，此类聚合物在组织工程、药物输送、生物传感器等方面有广泛应用。聚肽类材料合成的最常用的方法是由 α-氨基-*N*-羧基酸酐（α-amino acid-*N*-carboxyanhydride，α-氨基酸 NCA）的催化开环聚合制备。通常采用胺类（三乙胺、正己胺等）或甲醇钠为催化剂，由于聚合过程中副反应的存在，通常所合成的聚合物的相对分子质量分布较宽。最近，Giani 等在低温下（0℃）及 DMF 中，以正己胺为催化剂实现了 *N*-三氟乙酰基-L-赖氨酸 NCA 的活性开环聚合[55]。Schlaad 等的工作更为新颖，他们利用氨基功能化聚苯乙烯（聚合度 52，PDI＝1.03，功能度 95%）的盐酸盐为大分子引发剂，在 40～80℃的条件下及 DMF 溶液中进行了赖氨酸 NCA 的开环聚合。聚

合反应是“活性”的，合成得到的嵌段共聚物相对分子质量分布极窄（PDI≤1.03），Schlaad 提出的聚合反应机理如图 18 所示[56]。

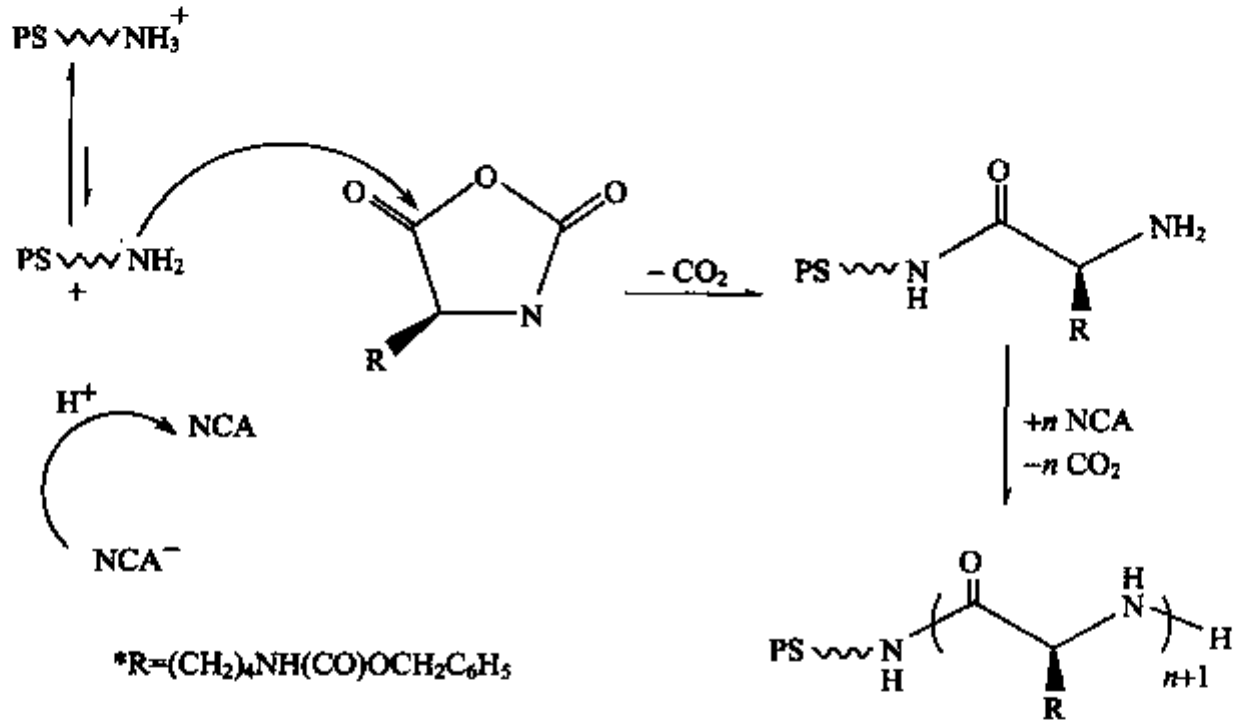


图 18　高分子铵盐催化 NCA 的活性开环聚合反应机理

综上所述，利用不含金属的有机化合物为催化剂或引发剂，通过活性或立构专一性开环聚合反应受控合成生物降解性聚合物是近年来医用高分子材料科学领域的最新进展，药物控释与传输、组织工程、生物传感等方面的实际需要激励和推动了这一方面的研究工作。国内外学者在这一方面的研究中已经取得的成就无疑证明了这一前沿研究课题的理论意义及潜在应用前景。在理论方面，设计与合成可实施活性、立构专一性或立构选择性开环聚合反应的有机化合物催化剂或引发剂有助于进一步弄清楚环酯开环聚合反应的机理，从而在更高水平上去实现受控性聚合反应（聚合物相对分子质量受控、立构受控、性能受控），有助于开发新的受控聚合技术，有助于进一步提升和完善催化剂及新材料分子设计理论。从实际应用的角度，采用无毒、无金属有机催化剂实现高度安全性医用生物降解材料的设计与裁制，有助于推动药物科学、生物医学等领域中研究工作的发展。在这一新的研究领域中，我国学者已做过不少出色的、先驱性的及创新性的研究工作。相信今后在我国学者的不懈努力下，我们自己的、有独立知识产权的科研成果将会为我国生物医用材料科学与产业的快速发展作出贡献。

[致谢]　本章作者及其研究室关于本课题方面的研究工作得到国家自然科学基金项目（No. 20074016，No. 20474030）、国家自然科学基金中韩国际合作项目（NSFC-KOSEF，2005～2007）、国家自然科学基金中加国际合作研究项目（国科金化外资助字第 20210102077 号）及科技部中法先进研究计划项目（China-

France PRA No. 98MX-A01）的资助，谨在此表示衷心感谢。作者同时感谢日本京都理工大学（Kyoto Institute of Technology，KIT）的 Y. Kimura 教授在邀请本章作者访问 KIT 期间与本章作者就本研究领域所进行的深入的和富有意义的学术讨论。

参 考 文 献

[1] Mainivarlet P, Rahm R, Gogolewski S. Biomaterials, 1997, 18: 257
[2] Middleton J C, Tipton A J. Biomaterials, 2000, 21: 2335
[3] Perogo G, Cella G D, Aldini N N, Fini M, Giardino R. Biomaterials, 1994, 15: 189
[4] Kylma J, Seppala J V. Macromolecules, 1997, 30 : 2876
[5] Langer R. Nature, 1998, 392, 5
[6] Kataoka K, Harada A, Nagasaki Y. Adv. Drug Delivery Rev. , 2001, 47: 113
[7] Lunt J. Polym. Degrad. Stab. , 1998, 59: 145
[8] Drumright R E, Gruber P R, Henton D E. Adv. Mater. , 2000, 12: 1841
[9] Ritter S K. *Chem.* Eng. News, 2002, 80 (26): 26
[10] Vink E T H, Ra'bago K R, Glassner D A, Gruber P R. Polym. Degrad. Stab. , 2003, 80: 403
[11] Spassky N, Wisniewski M Pluta C, Le-Borgne A. Macromol. Chem. Phys. 1996, 197: 2627
[12] (a) Ovitt T M, Coats G W. J. Am. Chem. Soc. , 2002, 124: 1316; (b) Tina M, Coats G W. J. Am. Chem. Soc. , 1999, 121: 4072
[13] Zhong Z, Dijkstra P J, Feijen J. Angew. Chem. Int. Ed. , 2002, 41: 4510
[14] Zhong Z, Dijkstra P J, Feijen J. J. Am. Chem. Soc. , 2003, 125: 11291
[15] Tang Z, Chen X, Pang X, Yang Y, Zhang X, Jing X. Biomacromolecules. , 2004, 5: 965
[16] Pang X, Du H, Chen X, Zhuang X, Cui D, Jing X. J. Polym. Sci. : Part A: Polym. Chem. , 2005, 43 : 6605
[17] Tang Z, Yang Y, Pang X, Hu J, Chen X, Hu N, Jing X. J. App. Polym. Sci. , 2005, 98: 102
[18] Hormnirun P, Marshall E L, Gibson V C, White A J P, Williams D J. J. Am. Chem. Soc. , 2004, 126: 2688
[19] Taden I, Kang H, Massa W, Okuda J. J. Organ. Metal. Chem. , 1997, 540: 189
[20] Bhaw-Luximon A, Jhurry D, Spassky N. Polym. Bull. , 2000, 44: 31
[21] Nomura N, Ishii R, Akakura M, Aoi K. J. Am. Chem. Soc. , 2002, 124: 5938
[22] Cameron P A, Jhurry D, Gibson V C, White A J P, Williams D J, Williams S. Macromol. Rapid Commun. , 199, 20: 616
[23] Jhurry D, Bhaw-Luximon A, Spassky N. Macromol. Symp. , 2001, 175: 67
[24] Radano C P, Baker G L, Smith M R. J. Am. Chem. Soc. , 2000, 122: 1552
[25] Li H, Wang C, Bai F et. al. Organometallics, 2004, 23 : 1411
[26] David S, Mcguinness E L, Marshall V C, Gibson J W S. J. Polym. Sci. : Part A: Polym. Chem. , 2003, 41: 3798
[27] Chen M, Ovitt T M, Hustad P D, Coats G W. Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.), 1999, 40: 542
[28] Chen M, Attygalle A B, Lobkovsky E B, Coats G W. J. Am. Chem. Soc. , 1999, 121: 11583

[29] Chamberlain B M, Cheng M, Moore D R, Ovitt T M, Lobkovsky E B, Coats G W. J. Am. Chem. Soc., 2001, 123: 3229

[30] Nederberg F, Connor E F, Moller M, Glauser T, Hedrick J L. Angew. Chem. Int. Ed., 2001, 40: 2712

[31] Myers M, Connor E F, Glauser T, Mock A, Nyce G, Hedrick J L. J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., 2002, 40: 844

[32] Jensen T R, Breyfogle L E, Hillmyer M A, Tolman W B. Chem. Commun., 2004, 2504

[33] Connor E F, Nyce G W, Myers M, Mock A., Hedrick J L. J. Am. Chem. Soc., 2002, 124: 914

[34] Nyce G W, Glauser T, Connor E F, Mock A, Waymouth R M, Hedrick J L. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125: 3046

[35] Coulembier O, Mespouille L, Hedrick J L, Waymouth R M, Dubios P. Macromolecules, 2006, 39: 4001

[36] Coulembier O, Lohmeijer B G G, Dove A P, Pratt R C, Mespouille L, Culkin D A, Benight S J, Dubois P, Waymouch R M, Hedrick J L. Macromolecules, 2006, 39: 5617

[37] Dove A P, Li H, Pratt R C, Lohmeijer B G G, Culkin D A, Waymouth R M, Hedrick J L. Chem. Commun., 2006, 2881

[38] (a) Wang C, Li H, Zhao X. Biomaterials, 2004, 25: 5797; (b) Li H. Proceedings of "Int. Symp. of DIOPS" (Oct. 28~30, 2004, Daegu, Korea, Invited plenary lecture); (c) Li H. Proceeding of "Fifth National Conference on Functional Materials and Application" (Sept. 12~16, Beijing, China, invited plenary lecture)

[39] (a) Li H, Wang C, Yue J, Zhao X, Bai F. J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., 2004, 42, 3775; (b) Proceedings of 22nd Annual Meeting of the Polymer Processing Society (July 2~6, 2006, Yamagata, Japan, invited oral presentation)

[40] Le-Perchec P, Baudry R, Alvarez F. US Patent, 6646103B1, 2003

[41] Pratt R C, Lohmeijer B G G, Long D A, Waymouth R M, Hedrick J L. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128: 4556

[42] Dove A P, Pratt R C, Lohmeijer B G G. Et al J. Am. Chem. Soc., 2005, 127: 13798

[43] Li H, Wu J, Brunel S et al. Ind. Eng. Chem. Res., 2005, 44: 8641

[44] Liu J, Liu L. Macromolecules, 2004, 37: 2674

[45] Kobayashi S, Uyama H. Current Organic Chemistry, 2002, 6: 209

[46] Feng Y, Klee D, Hocker H. Macromol. Biosci., 2004, 4: 587

[47] Uyama H, Wada S, Fukui T, Kobayashi S. Biochem. Eng. J., 2003, 16: 145

[48] Uyama H, Kuwabara M, Tsujimoto T, Kobayashi S. Biomacromolecules, 2003, 4: 211

[49] Kobayashi S. J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., 1999, 37: 3041

[50] Loeker F, Duxbury C J, Kumar R, Gao W, Gross R A, Howdle S M. Macromolecules, 2004, 37, 2450

[51] Matsumura S, Mabuchi K, Toshima K. Macromol. Rapid Commun., 1997, 18: 477

[52] Matsumura S, Tsukada K, Toshima K. Int. J. Biol. Macromol., 1999, 25: 161

[53] Matsumura S, Mabuchi K, Toshima K. Macromol Symp., 1998, 130: 285

[54] Feng Y, Dlee D, Kenl H, Hocker H. Macromol. Chem. Phys., 2000, 201: 2670

[55] Vayaboury W, Giani O, Cottet H et al. Macromol. Rapid Commun., 2004, 25, 1221

[56] Dimitrov I, Schlaad H, Chem. Commun., 2003, 2944

聚合物表面新型光化学反应及用途

杨万泰

（北京化工大学　北京　100029）

聚合物表面改性和功能化对其广泛应用有着重要影响[1]，在相关研究过程中，常将一些反应性官能基团，如羟基、羧基或胺基等引入到聚合物表面，其目的主要是改善表面自由能以达到直接改性的效果。另外，表面引人的功能基团可以进一步引发后续化学反应，实现聚合物表面的进一步功能化，设计和制备先进的复杂材料，拓展材料的应用领域。

目前，聚合物表面功能化改性主要是通过各种途径在聚合物表面接枝不同功能的长链聚合物刷[2~4]，引人的功能基团一般位于接枝聚合物链上，不便于后续反应试剂的有效接触，同时均聚物较多且难以除去，增加了后处理程序。

另外，先进材料制造领域目前一个最活跃的研究方向是表面微/纳米结构设计制备。这里，微/纳米小型化和薄膜化所涉及的主要功能材料是半导体、金属、生物等，而最理想的基材是有机材料或塑料，其主要优点是成本低、易加工和具有柔性等。制造过程面临的难题有两个：一个是表面惰性，无法实施通常涉及水或极性介质的反应；另一个是表面能低，无法进行有效的键接。目前，普遍使用的接枝法很难得到均匀的单层基团，等离子/电晕法、湿氧化法等通常得到的是混合含氧基团，并且对表面有腐蚀作用。因此，急需建立或开发一些新的能在塑料表面引人单层基团的新方法，并能同时解决表面能低和反应惰性的问题。

为此，在已有光接枝研究的基础上，本研究组研究了一系列可在有机材料表面简便、快速实施的小分子光化学反应及用途。例如，利用夺氢型光引发剂二苯甲酮（BP）的光氧化还原反应向表面引人休眠基团，或者通过受限光化学反应，将一些特征基团，如酸性（硫酸根）、中性（羟基和酚羟基）以及碱性（叔胺基）基团方便、快捷地引人到材料表面等，为后续表面反应，如休眠基进一步引发接枝聚合反应、蛋白质微排列、二维三维微/纳米结构制造（微流体芯片制造、无机半导体图案化微排列、图案化金属无电沉积、导电高分子图案化等）等提供了良好的分子反应基板，也为表面微/纳米结构的设计、构造提供了一种低成本、快速、有效的方法。

1. 表面光氧化还原反应引入休眠基团

二苯甲酮 BP 或硫杂蒽酮类（TX）夺氢型光引发剂在 UV 光照下可夺取小分子或大分子上的活泼氢，产生的自由基偶合形成休眠基（图 1）[5,6]。

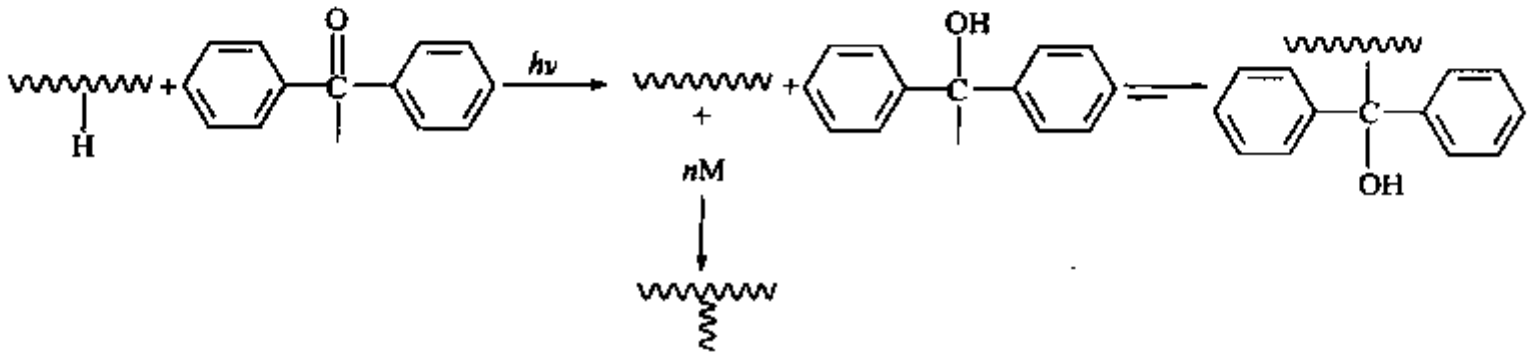


图 1　休眠基的形成

聚合物表面引入的休眠基可在光照或加热条件下被“激活”，重新产生表面自由基，引发表面接枝聚合，实现聚合物膜表面的接枝改性[7]。利用聚合物粒子表面偶合的休眠基引发单体聚合可形成核壳结构的复合粒子[8]，或者利用小分子上携带的休眠基再次引发不同单体聚合，可制备双亲或嵌段共聚物。

借助于 BP 的光氧化还原表面接枝或利用 BP 衍生物的光氧化还原，在外加光掩模的情况下可实现表面图案化。例如，将欲引入的表面功能基团或大分子作为取代基 R 引入 BP 的苯环中，通过生成的半频哪醇自由基和表面自由基的偶合反应，将 R 基引入到聚合物表面[9]；或者先将 BP 引入到基材表面，然后利用紫外光激发捕捉（偶联）溶液中需要接枝的生物分子等[10]，外加光掩模可以精确控制改性区域，从而向表面引入生物分子，进而实现生化分离、非均相免疫分析等微流体方面的应用。

2. 表面受限光催化氧化反应引入硫酸根基团

利用受限光催化氧化反应可以方便、快速地向大多数商用聚合物材料（如 CPP、BOPP、LDPE、HDPE、PET、NBR、EPDM、SBR、PVC、PC、Nylon、TPX、PVF）表面引入硫酸根 SO_4^{2-} 基团（图 2），表面硫酸根离子基团通过简单的水解反应进一步转变为羟基基团，得到羟基化表面，二者都可得到高亲水功能表面[11]。该方法在紫外辐照几十秒后即可获得高亲水表面，其特点是快速、温和（对环境和基材而言）、操作简单、成本低。

聚合物膜表面引入的硫酸根水解后得到的羟基，可与多种有机化合物反应，

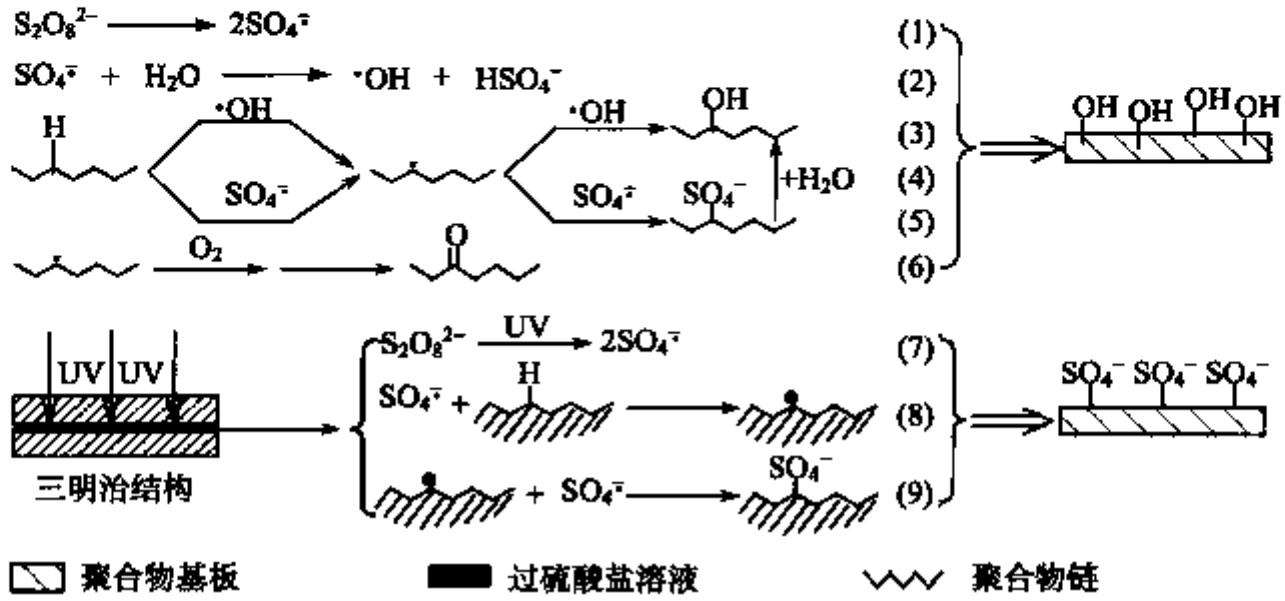


图 2 表面氧化反应机理

从而为聚合物表面改性提供了一个功能化的基础。例如，利用聚合物膜表面硫酸根水解得到的羟基与辛酸亚锡［Sn（Oct）$_2$］反应得到单层引发活性中心，引发ε-己内酯在 PP 膜表面进行开环聚合（图 3），使表面接枝聚己内酯（图 4）。该反应体系中没有均聚物生成，是理想的表面引发和表面受限聚合[12]。

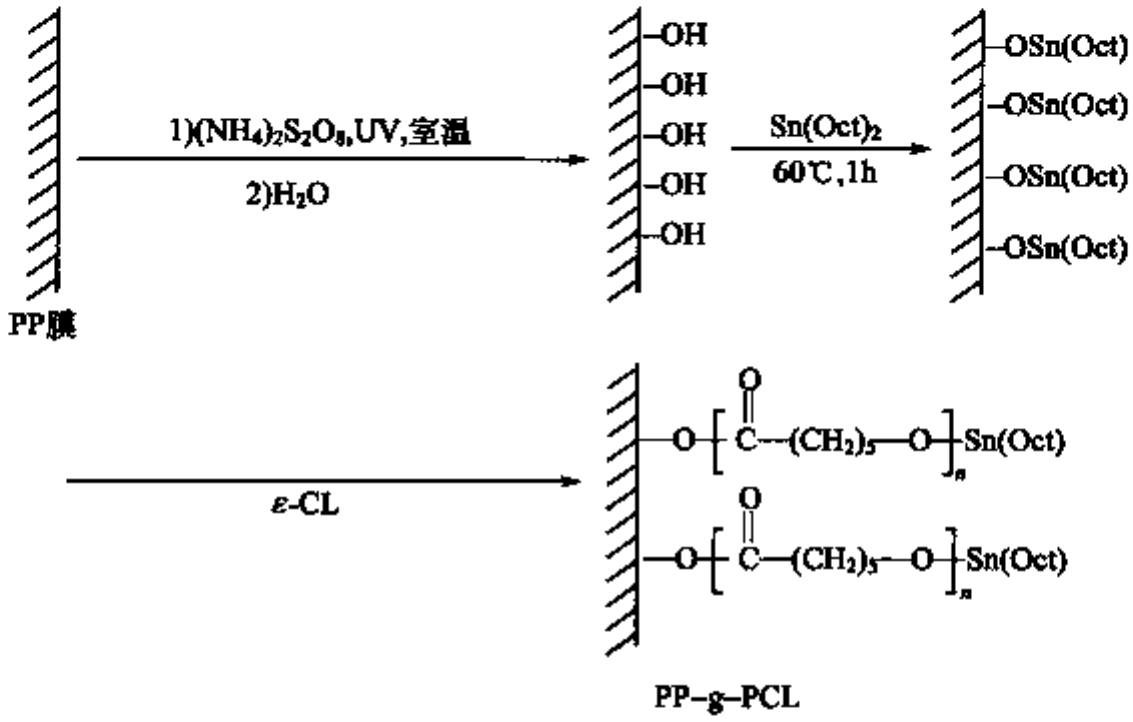
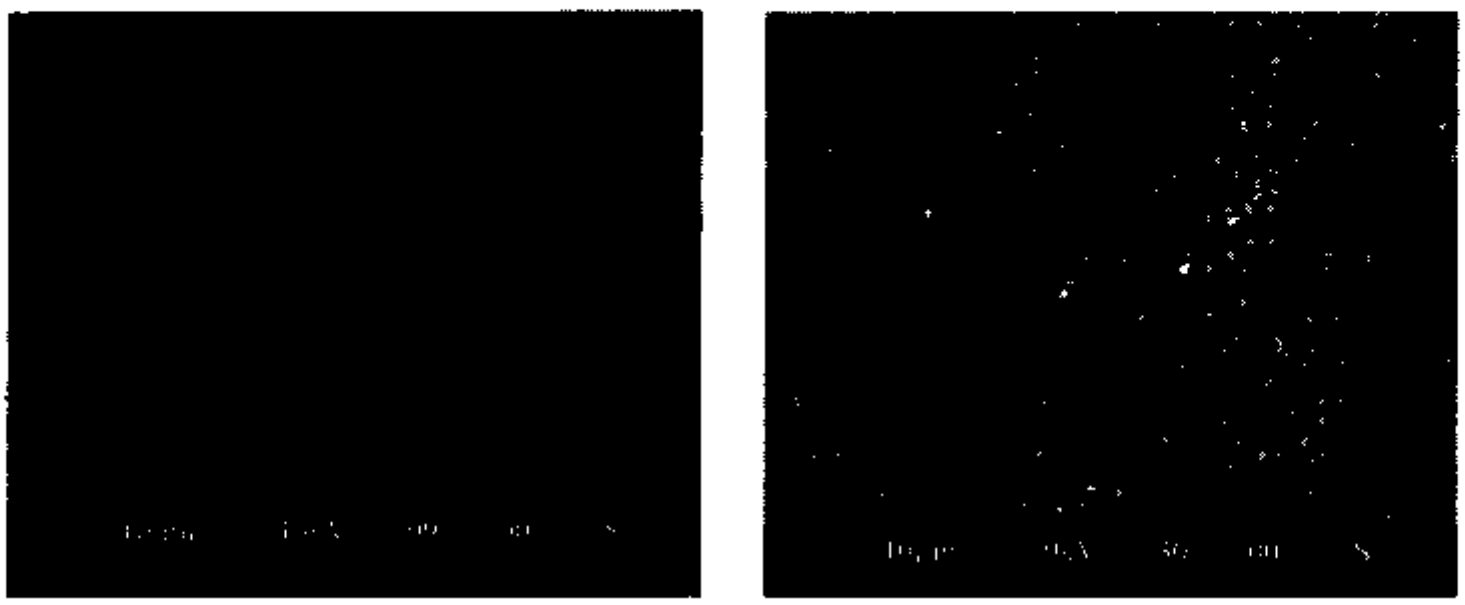


图 3 PP 膜表面引发ε-己内酯开环聚合

聚合物膜表面硫酸根水解得到的羟基也为表面层层化学键组装（chemical bond assembly，CBA）制备多层膜提供了基础。例如，利用聚合物膜表面的羟基与对苯二甲酰氯（TPC）和双酚 A（BPA）进行交替反复的逐步缩合反应（图 5），制备以共价键结合、厚度可调的表面多层组装膜[13]（图 6 和图 7）。这种通过化学键接将小分子组装到聚合物表面制备分子水平多层膜的方法，反应条件温



(a) (b)

图 4 扫描电镜照片

(a) 未改性 BOPP 膜；(b) BOPP-g-PCL 膜（反应温度：80℃，反应时间：6h）

和、操作简便易行，为稳定、多层组装膜的制备提供了一条新途径。鉴于小分子组分的任意选择性，上述方法也为理想而灵活地设计多层膜提供了有利条件。

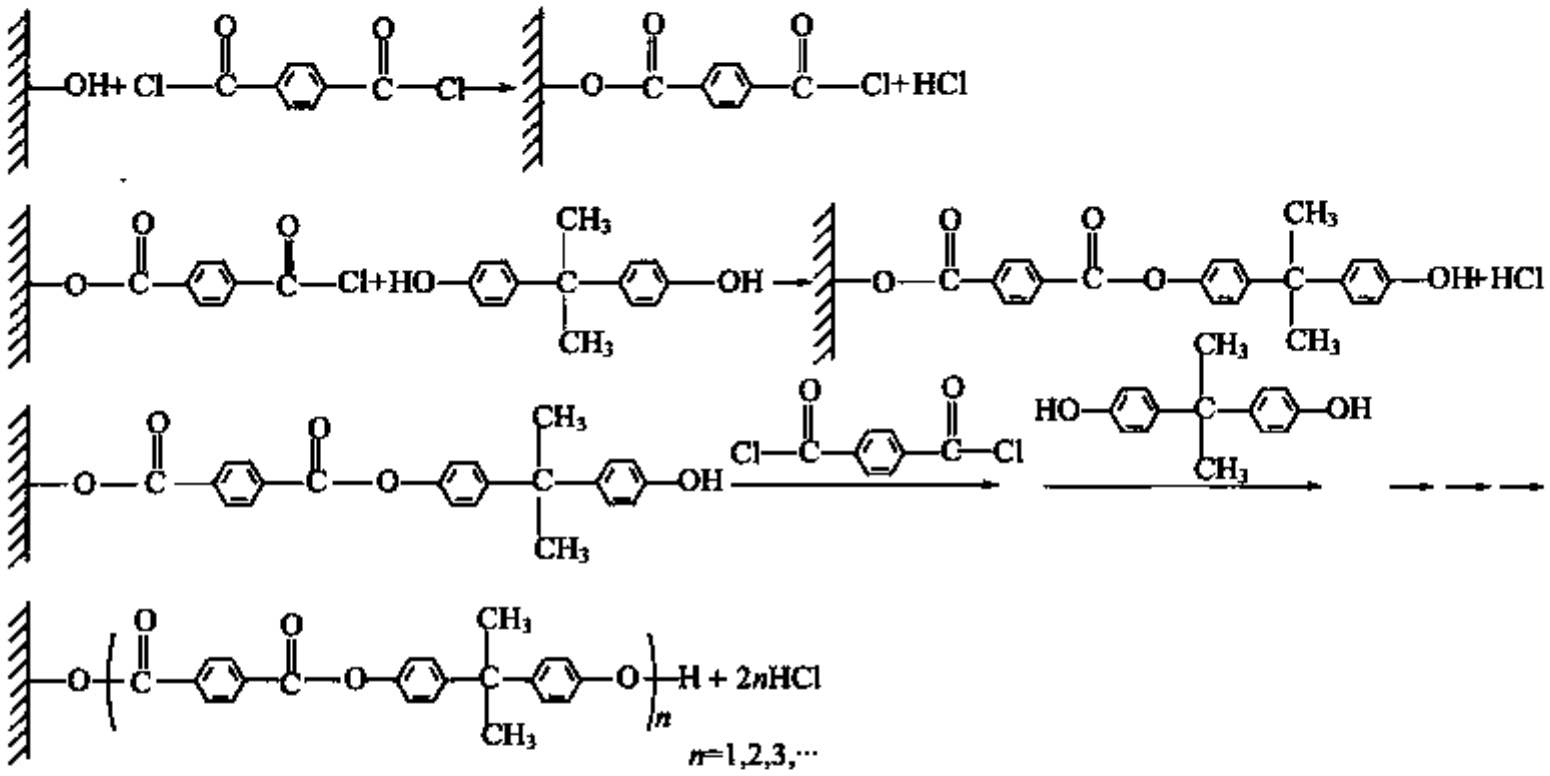


图 5 BOPP-OH 膜上 TPC/BPA 层层组装构造多层膜

此外，表面引入硫酸根基团的改性区域可通过光掩膜在微米尺度上进行控制。因此，利用润湿性图案化的硫酸根改性表面作为分子基板，可在各种聚合物表面制造亲/疏润湿性图案，这种双亲图案化表面可广泛用于电子、光学和生物领域，如 TiO_2 微图案制造[14]、导电聚合物微图案制造[15]、胶体自组装[16]、金

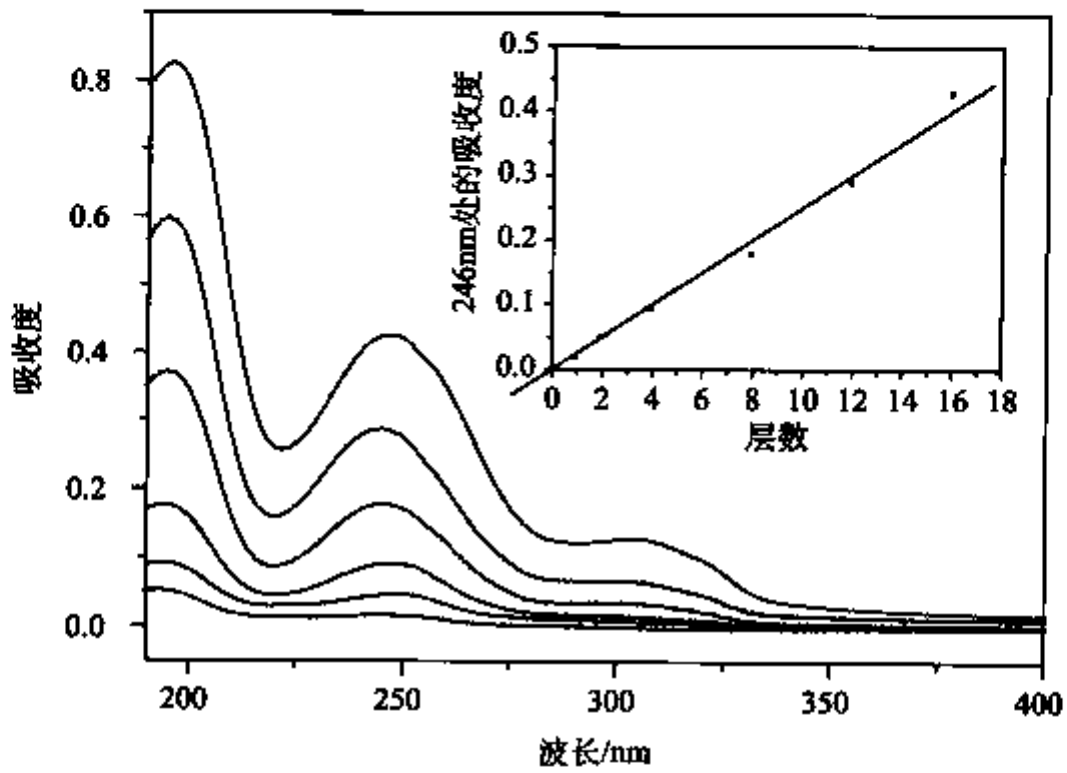
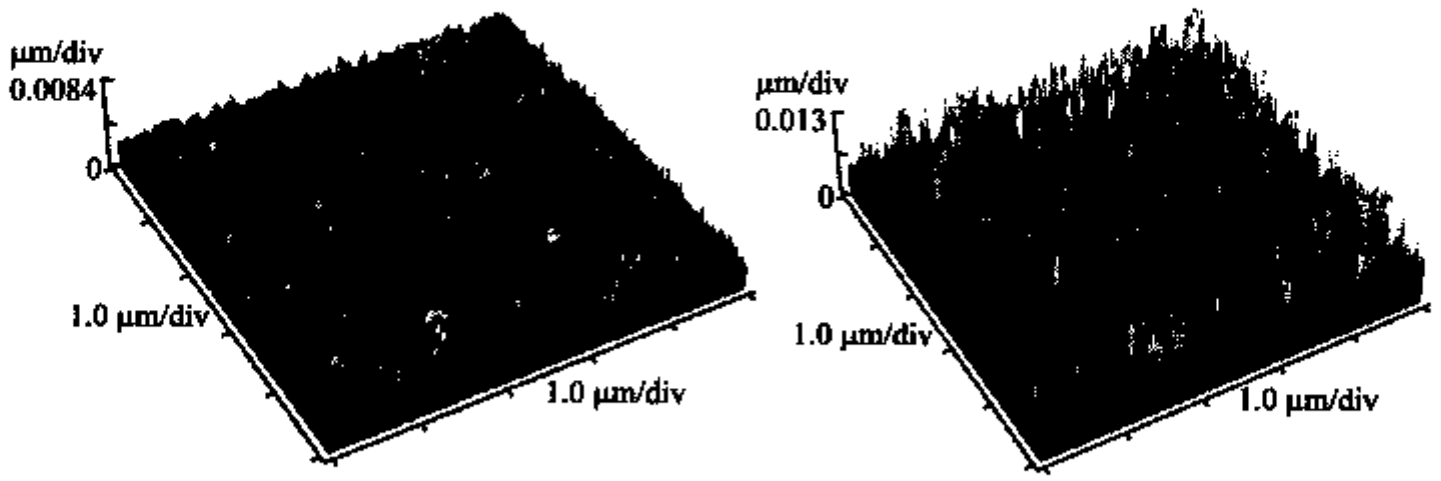


图 6　不同层数 CBA 膜的紫外-可见吸收光谱



(a)　(b)

图 7　原子力显微镜照片

(a) BOPP 基材；(b) BOPP-OH 基材上键接组装 12 层 TPC-BPA 膜

属无电沉积[17]、液体流动控制[18]等。

本研究室还利用硫酸根改性的亲/疏润湿性表面制备了柔性基质（如 PET，BOPP 和聚酰亚胺 PI）上聚苯胺（图 8）[19]和 TiO_2 的二维微图案（图 9 和图 10）[20]，期望这种简单、通用和廉价的方法可以刺激柔性聚合物器件的发展，如制造复杂的三维柔性设备以满足柔性电子、光学和生物领域的发展需求，制备纳米设备的 UV 滤光片、薄膜晶体管、太阳能电池以及进行蛋白质微排列等。

研究过程中发现，在光掩膜控制的改性表面上，硫酸根可逐渐向羟基转变，由此建立了一种非常简单的、在润湿性图案化聚合物表面上制造正性（图 9）和

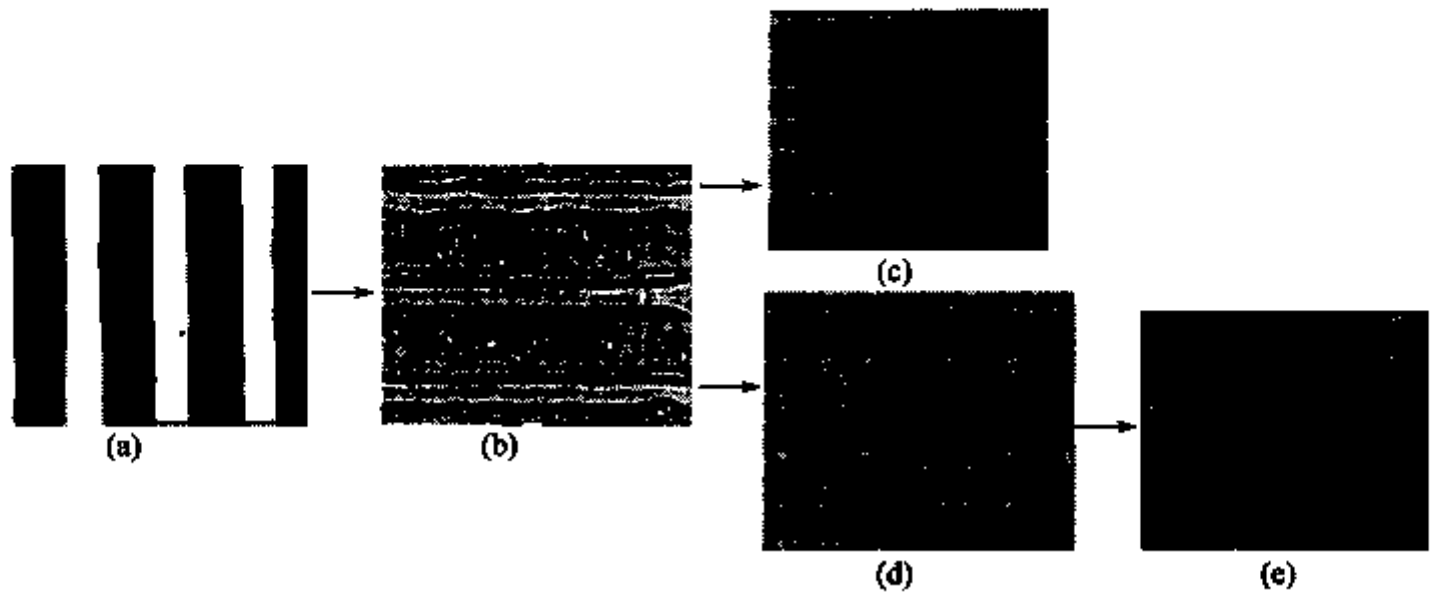


图 8 PET 和 BOPP 基材上构筑聚苯胺微图案

(a) 光掩膜，白条为紫外光照区域；(b) 水蒸气亲水图案化表面水蒸气的冷凝；(c) PET 基材上聚苯胺微图案（直接沉积 5 min）；(d) 直接沉积 60 min，BOPP 基质上聚苯胺无选择沉积，无微图案形成；(e) BOPP 基材上聚苯胺微图案

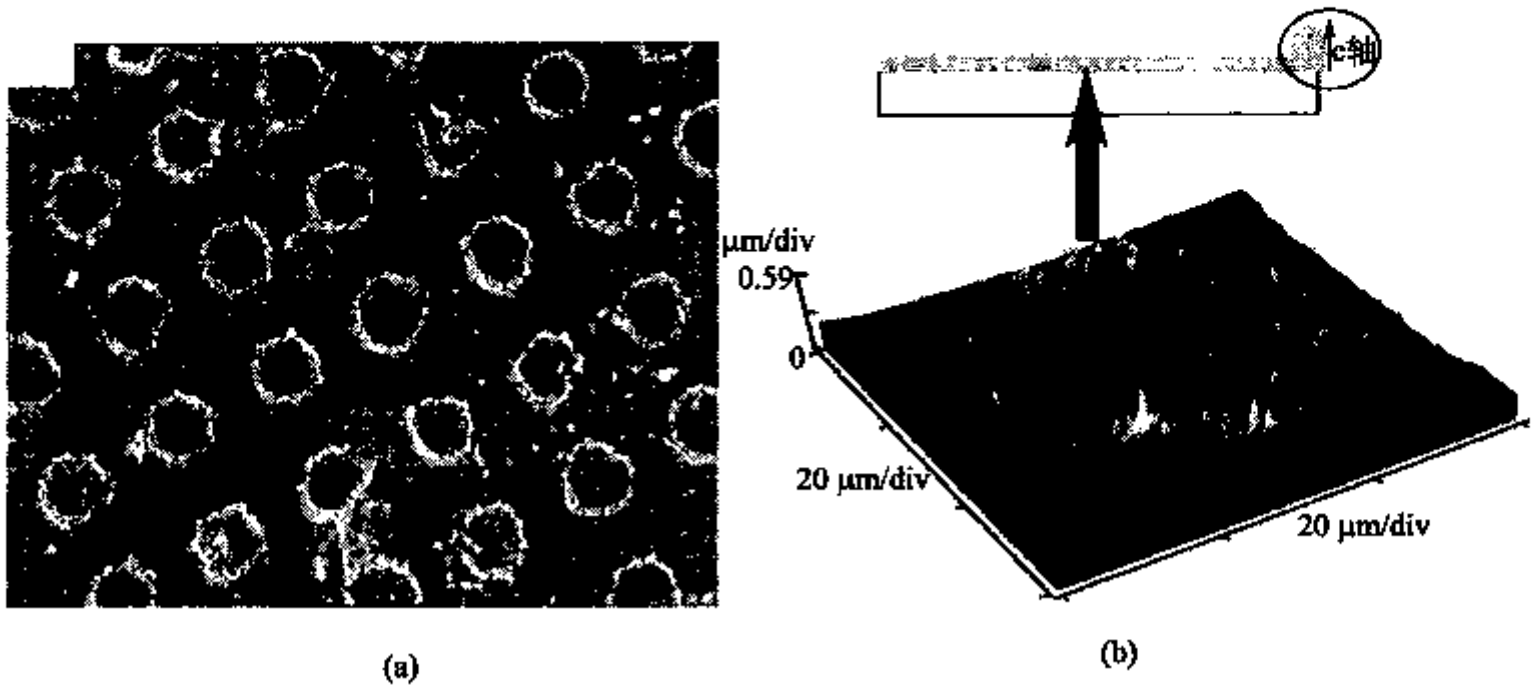


图 9 BOPP 表面的正性微图案

(a) 正性微图案；(b) 正性微图案 (a) 的原子力显微镜三维剖面图

负性 TiO_2（图 10）微图案的方法，利用负性图案可以很容易地制造互联 TiO_2 微网络，而这很难由传统金属光掩膜获得。上述方法是一种无光刻蚀剂作用的图案化方法，图案可以精确地由所用光掩膜和反应条件来进行调控，因此在薄膜织构图案设计上具有很大的灵活性。设计的织构会强烈影响钛基材料的性能，同时所形成的关键网络结构可为进一步的纳米粒子整合或增强电子传输提供宿主[21,22]。利用表面官能团诱导的液相沉积反应过程（LPD）可以很方便地将各

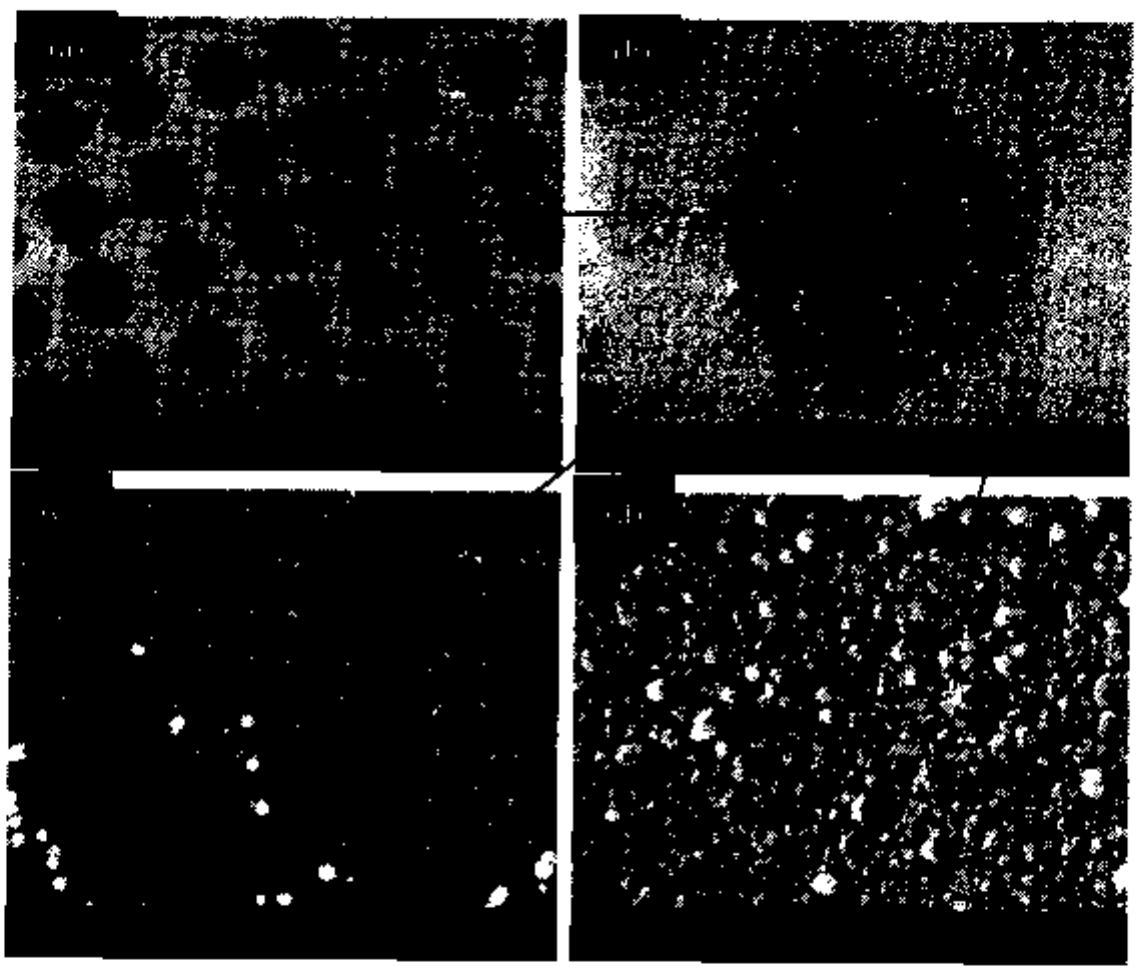


图 10 BOPP 表面负性 TiO_2 微图案

(a) 负性微图案的 SEM 照片；(b) (a)图中圆形区域的放大照片；(c) (b)图中圆形区域内部的放大照片；(d) (b)图中圆形区域外部的放大照片

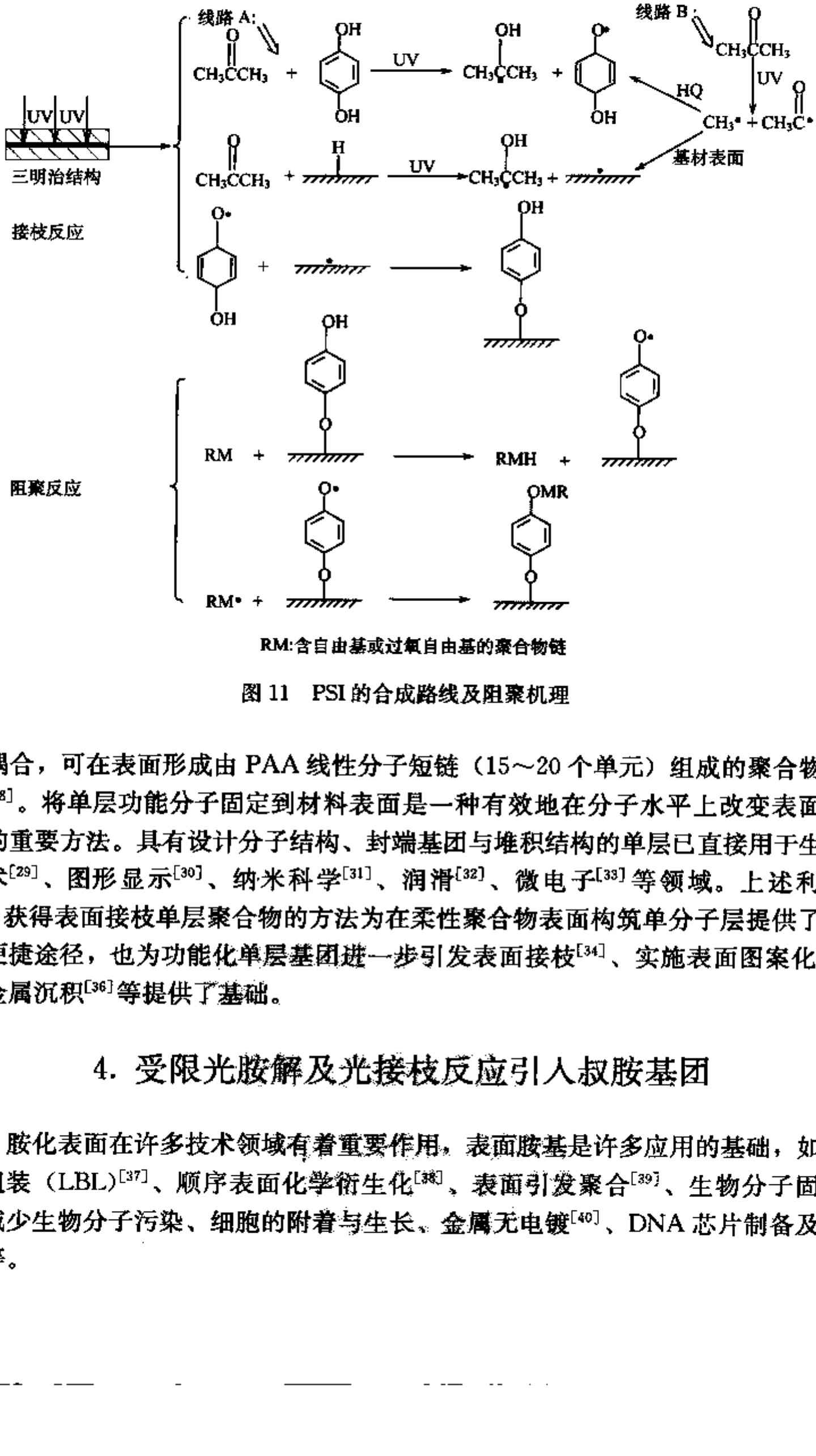
种功能单元，如光敏剂[23]、纳米颗粒[24]和复合盐[25]等整合到沉积反应体系中，从而有效改进产品性能或制造新的光电材料设备。

3. 受限光接枝反应引入酚羟基

在商用单体的运输与储藏过程中，除了低温储藏和避光直射外，一般需要外加小分子阻聚剂以抑制或避免单体的自聚。常用阻聚剂包括醌类（如苯醌）、酚类（如氢醌）、芳香族的双氮化合物或三氮化合物等[26]，单体使用之前必须将这些阻聚剂除去，通常采用蒸馏或色谱柱分离等纯化方法，其缺点是程序繁琐、单体损失较大、会污染环境及成本增加。如果将阻聚剂分子共价键接到聚合物载体上，制成聚合物载体型阻聚剂（PSI），则只需过滤即可除去阻聚剂。

本研究室通过聚合物表面的小分子修饰制备了一种新的 PSI，即利用受限光化学反应向聚合物表面引入酚羟基基团（图 11），得到带有酚类基团的 PSI。该反应快速，副反应程度小，体现了受限光催化反应的典型特征。将该试剂用于甲基丙烯酸甲酯（MMA）和苯乙烯（St）的自由基聚合反应，获得了很好的阻聚性能[27]。

此外，利用表面固定氢醌的 PSI 作为锚，与溶液中正在聚合的 PAA 自由基



RM:含自由基或过氧自由基的聚合物链

图 11　PSI 的合成路线及阻聚机理

链偶合，可在表面形成由 PAA 线性分子短链（15～20 个单元）组成的聚合物单层[28]。将单层功能分子固定到材料表面是一种有效地在分子水平上改变表面性能的重要方法。具有设计分子结构、封端基团与堆积结构的单层已直接用于生物技术[29]、图形显示[30]、纳米科学[31]、润滑[32]、微电子[33]等领域。上述利用 PSI 获得表面接枝单层聚合物的方法为在柔性聚合物表面构筑单分子层提供了一条便捷途径，也为功能化单层基团进一步引发表面接枝[34]、实施表面图案化[35]及金属沉积[36]等提供了基础。

4. 受限光胺解及光接枝反应引入叔胺基团

胺化表面在许多技术领域有着重要作用，表面胺基是许多应用的基础，如层层组装（LBL）[37]、顺序表面化学衍生化[38]、表面引发聚合[39]、生物分子固定和减少生物分子污染、细胞的附着与生长、金属无电镀[40]、DNA 芯片制备及黏接等。

表面引入胺基的方法主要有氨低温等离子体处理[41]、热诱导胺解反应[42]、自组装单分子层（SAM）[43]、涂层和汞光敏化反应等。本研究室提出并建立了一种新的、简单的表面胺基化方法——紫外光诱导表面光胺解（USAR）[44,45]，利用常用有机溶剂 *N*，*N*-二甲基甲酰胺（DMF）的薄层受限光化学反应以及与 PET 酯基之间的胺解反应向 PET 表面引入与基材共价键接的胺基（图 12）。

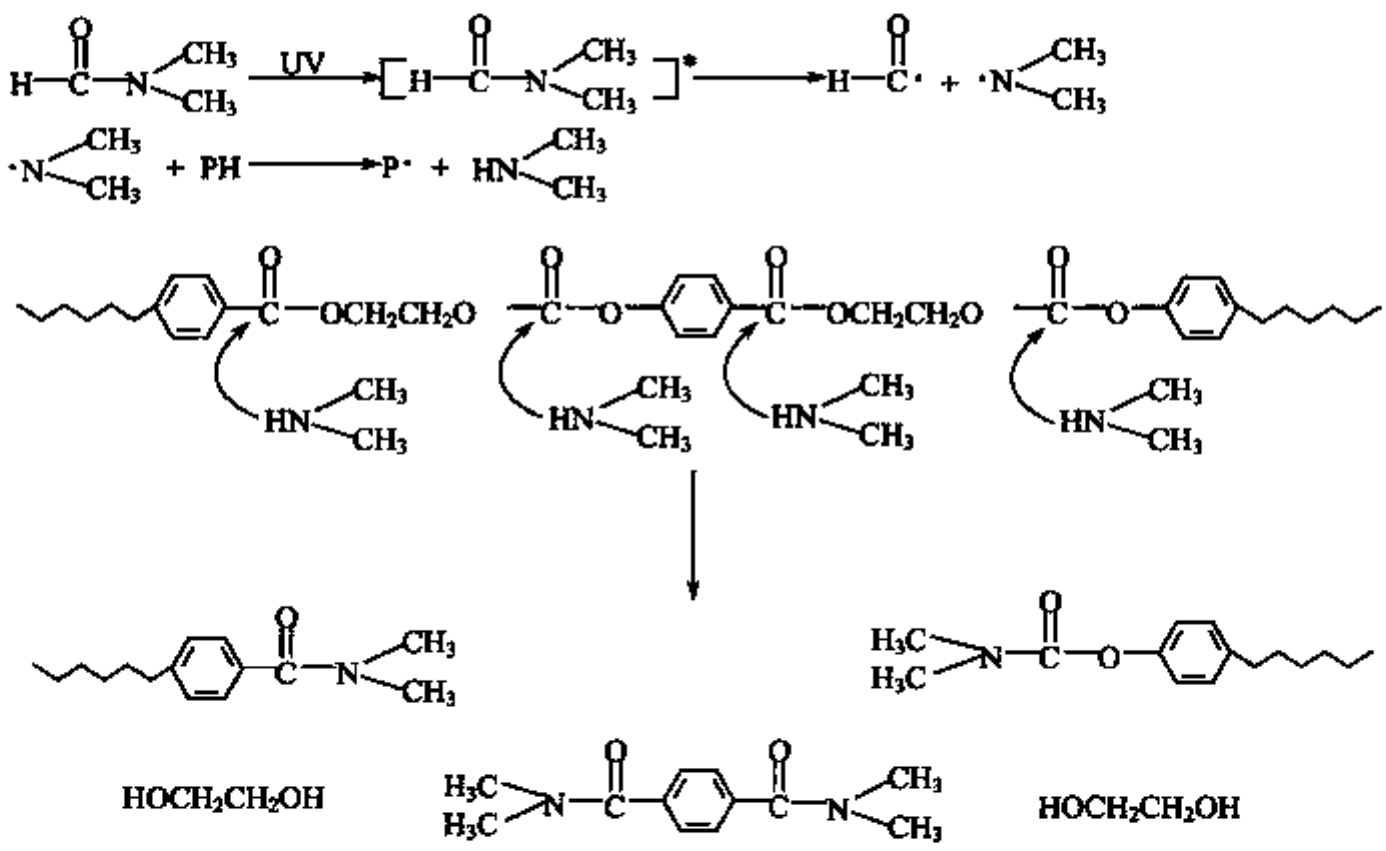


图 12　USAR 的反应机理

表面引入的叔胺基很容易质子化，由此可在聚合物软材料表面实现生物分子的固定和图案化，该方法比目前常用的光刻蚀、蘸笔型纳米刻蚀（dip-pen nanolithography，DPN）、打点技术、微接触转印等[46]图案化方法要简单得多。图案化的胺化聚合物表面可成功进行蛋白质诸如免疫球蛋白（IgG）和辣根过氧化物酶（HRP）的静电吸附组装（图 13），在表面图案化地固定蛋白质，并由此开发出一种非常简单的蛋白质微排列技术，该技术适合各种含有酯基的聚合物基材，如聚碳酸酯（PC）、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）和聚己内酯（PLA）等。图案化的表面或在其上进一步构筑的图案化功能层在诸多领域，如生物医药、光子、电子材料等领域都有重要应用。

此外，材料表面微/纳米结构制造在微电子以及一些新的领域，如蛋白质微/纳米排列、微/纳米流体和微反应器中都具有应用潜能。如果制造成本和成型时间大大降低，就可实现产品的大规模制造与应用，这些新领域将会给传统的生物医药、分析技术和化学工程带来一些根本性的变革。因此，人们正越来越多地致力于开发相对简单和低成本的有机聚合物表面微/纳米结构制造技术以替代昂贵

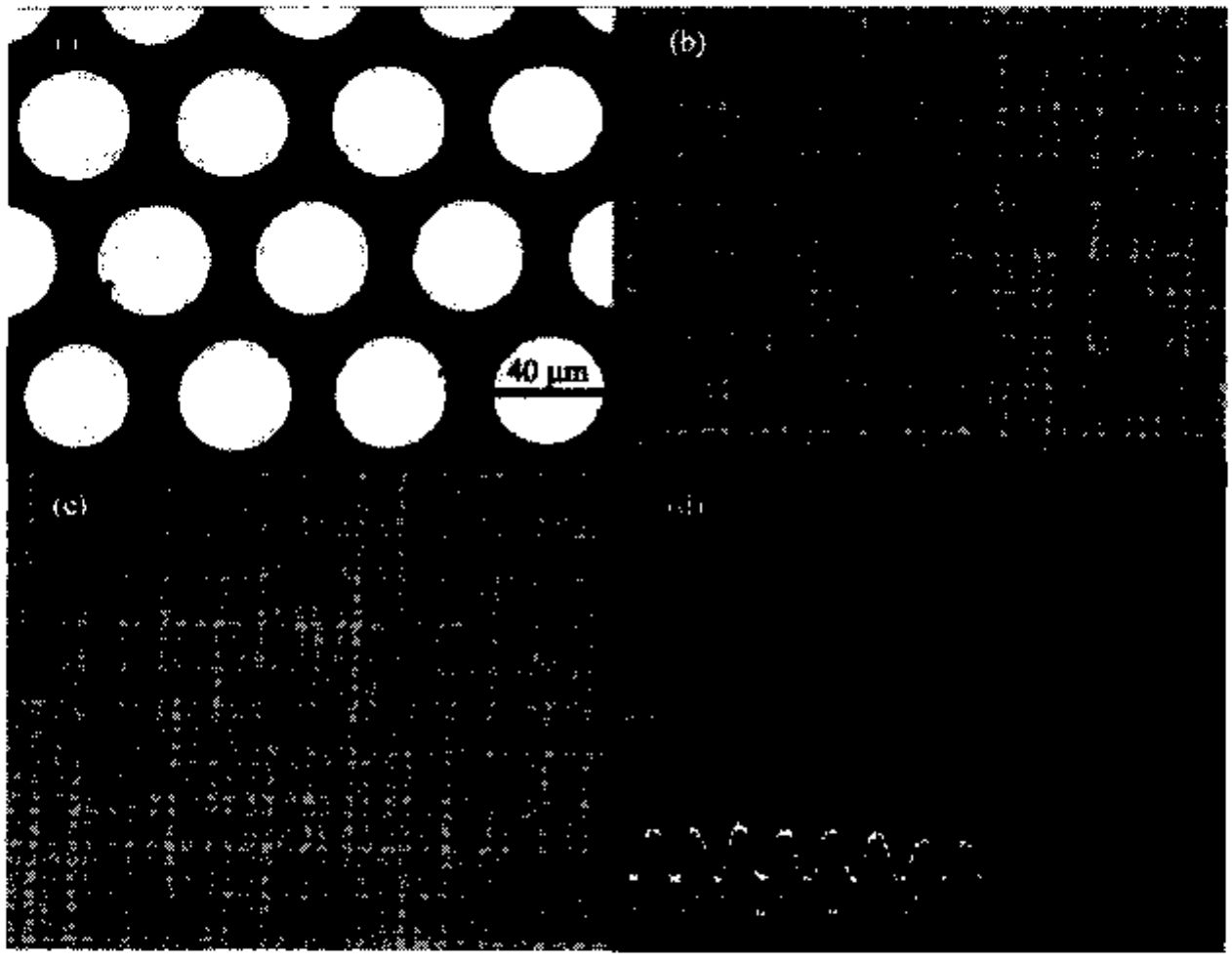


图 13 (a) 金属铬光掩膜；(b) 染色微处理表面，USAR 光照时间为 16 min；(c) HRP 静电自组装后胺化表面微图案；(d) IgG 静电自组装后胺化表面微图案的荧光显微照片，USAR 光照时间为 16 min

的无机硅表面的光刻蚀技术。

微/纳米结构能够提供高、低不同的深宽比（aspect ratio）以适应不同的应用要求，高的深宽比有利于微结构单元高密度堆积，在连续流动的体系中有利于提高通量。与之相对的是低深宽比的浅剖面结构，如几微米到纳米深度的结构，该结构对过滤、分离、样品浓缩或寻址用单一或集成微流体芯片以及 DNA 分析用纳米管和蛋白质微排列用微井等的制造非常有益。将微井用于蛋白质微排列平台时，它的深度必须最小化以减少分析质在微井中的自由扩散。目前，典型的用以制造浅微/纳米结构的方法主要为模塑、模板、印刷蚀刻（lithography）、纳米雕刻（nanoembossing）、纳米压印（nanoimprinting）及机械拉伸等。

本研究室利用 DMF 在 PET 表面的受限光胺解及光接枝反应有效地进行了 PET 膜表面的刻蚀，包括光化学刻蚀和碱性水解刻蚀（图 14）。通过 UV 光激发反应和借助于光掩膜可以进行图案化酸性刻蚀等，胺化区域可以在微米尺度上进行设计和控制，从而实现浅剖面微/纳米结构的制造，开发出一种聚合物表面微/纳米结构快速成型技术，实现 PET 基材表面微井或微管的构筑[47]。例如，借助于光掩膜制造了对抗体具有亲和力的微管［深度 1.4 μm，图 15 (a)］，微井或微

管的深度以及内表面官能团的数目都可控制。借助于办公用打印机打印到塑料膜上的“T”形油墨图案作为光掩膜，也可以在 PET 表面制造一些复杂微管［深度 1.5 μm，图 15（c)］，类似的复杂微管常用作微流体芯片的基本单元。上述简便易行、内表面功能化的微/纳米结构制造技术将可提供一个非常有潜力的微芯片制造平台，以实现蛋白质微排列、非均相免疫评价（heterogeneous immunoassays)、生物传感器、浓缩、过滤以及微分析等功用。该微/纳米结构制造技术成本低、简单快速，它的发展可以大大刺激面向各种功能的大规模微芯片的制造与应用。

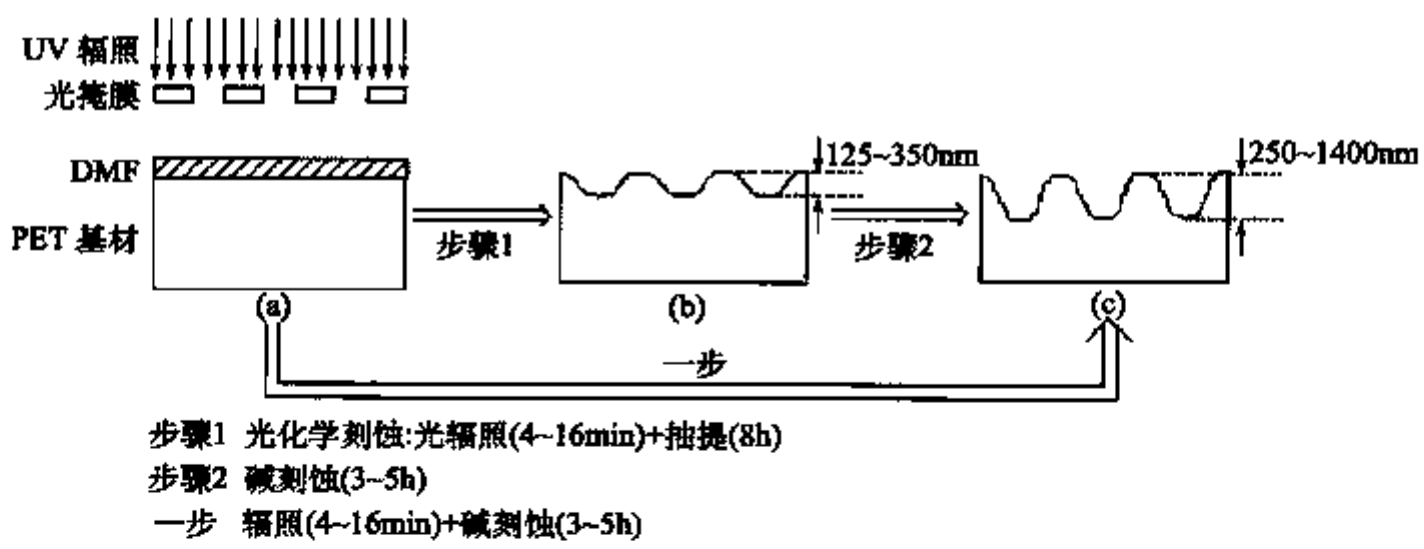


图 14　表面逐步化学刻蚀

（a）刻蚀过程；(b) 微井表面和剖面分析

综上所述，利用简便、快速实施的小分子光化学反应向有机材料表面引入单层休眠基、硫酸根、羟基和酚羟基以及胺基等功能基团，为后续表面反应、表面图案化和表面微/纳米结构的设计、构造提供了良好的基础平台，这方面的研究对柔性聚合物微芯片、微反应器等的应用和发展有着重要意义。

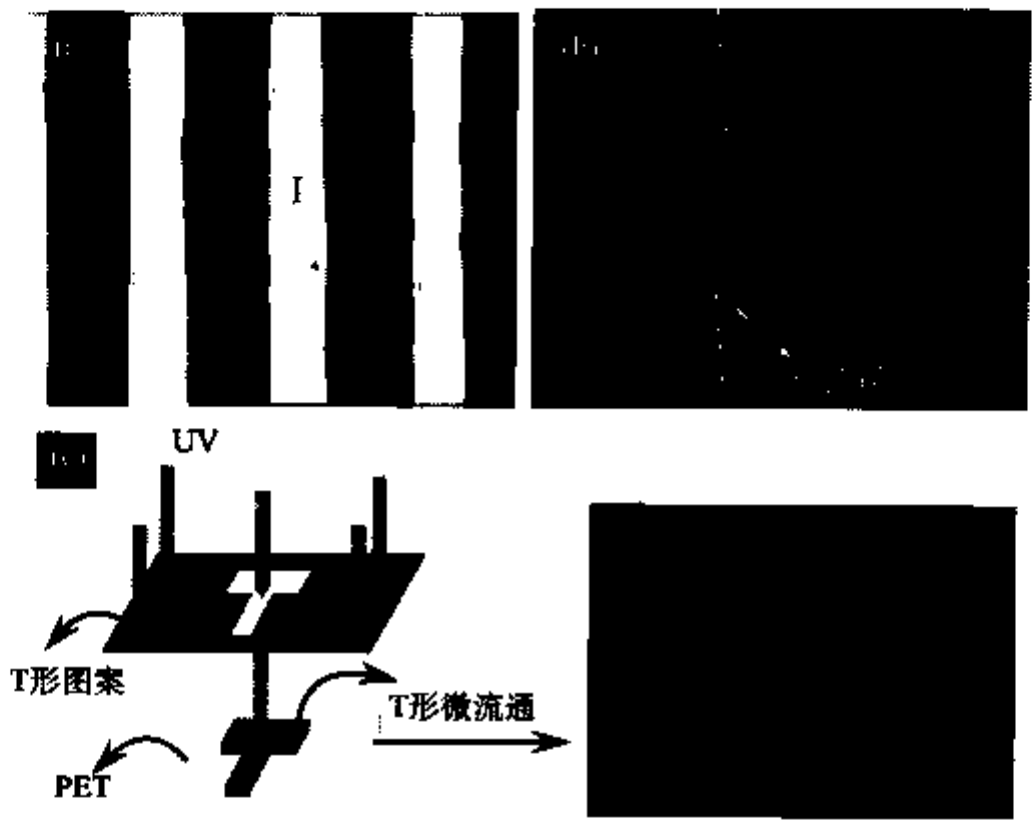


图 15 (a) 光掩膜 b (区域 I 为紫外光穿过部分，宽 50μm)；(b) 步骤 1 后平直微流道的荧光照片；(c) T 形微流道的刻蚀过程及相应结构经 FITC-IgG 溶液处理后的荧光照片

参 考 文 献

[1] Kato K, Uchida E, Kang E T et al. Prog Polym Sci, 2003, 28: 209～259
[2] Yang W T, Rånby B. Macromolecules, 1996, 29: 3308～3310
[3] Kubota H, Koyama M. J Appl Polym Sci, 1997, 63: 1635～1641
[4] Guan J, Gao C, Shen J et al. J Appl Polym Sci, 2000, 77: 2505～2512
[5] Dormán G, Prestwich G D. Biochemistry, 1994, 33: 5661～5673
[6] Ma H, Davis R H, Bowman C N. Macromolecules, 2000, 33: 331～335
[7] Zhang Z D, Kong L B, Deng J P et al. J Appl Polym Sci, 2007, 103: 118～124
[8] Wang Q, Liu L Y, Yang W T. Polymer, 2007, 48 (22): 6581～6588
[9] Gau H, Herminghaus S, Lipowsky R et al. Science, 1999, 283: 46～49
[10] Bergbreiter D E. Prog Polym Sci, 1994, 19: 529～560
[11] Yang P, Deng J Y, Yang W T. Polymer, 2003, 44: 7157～7164
[12] Sui Y, Zhao J B, Gan S H et al. J Appl Polym Sci, 2007, 105: 877～884
[13] Zhao H C, Yang P, Deng J P et al. Langmuir, 2007, 23: 1810～1814
[14] Koumoto K. Adv. Mater., 2004, 16: 1461～1464
[15] Whitesides G. M. Langmuir, 1997, 13: 6480～6484
[16] Jonas V. Adv. Mater., 2003, 15, 1025
[17] Calvert J M. Science, 1991, 251: 551～554
[18] Moore J S, Beebe D J. Science, 2001, 291: 1023～1026
[19] Yang P, Xie J Y, Yang W T. Macromol Rapid Commun, 2006, 27: 418～423

[20] Yang P, Yang M, Xie J Y et al. J. Am. Chem. Soc., 2007, 129: 1541～1552
[21] Gao Y, Masuda Y, Koumoto K. Chem. Mater., 2003, 15: 2399～2410
[22] Adachi M, Murata Y, Wang F et al. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126: 14943～14949
[23] Li X S, Fryxell G E, Wang C et al. Langmuir, 2004, 20, 9095～9102
[24] Yu C, Tian B, Zhao D. Science, 2003, 7: 191～197
[25] Gao Y, Masuda Y, Koumoto K et al. Chem Mater, 2002, 14: 5006～5014
[26] Odian G Eds. Principles of Polymerization. New York: McGraw-Hill, 1970
[27] Yang P, Sun Y F, Deng J Y et al. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2004, 42: 4074～4083
[28] Yang P, Xie J Y, Yuan J et al. J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem, 2007, 45: 745～755
[29] Jon S, Seong J, Langer R et al. Langmuir, 2003, 19: 9989～9992
[30] Rutenberg I M, Scherman O A, Bao Z A et al. J Am Chem Soc, 2004, 126: 4062～4063
[31] Steckel J S, Persky N S, Stoll S L et al. Nano. Lett, 2004, 4: 399～402
[32] Ren S L, Yang S R, Zhao Y P et al. Chem. Mater, 2004, 16, 428～434
[33] Jia X Q, McCarthy T J. Langmuir, 2003, 19: 2449～2457
[34] Hyun J, Chilkoti A. Macromolecules, 2001, 34: 5644～5652
[35] Xu Y, Watson J T, Bruening M L. Anal. Chem, 2003, 75, 185 ～190
[36] Akamatsu K, Ikeda S, Yanagimoto H et al. J. Am. Chem. Soc, 2004, 126: 10822～10823
[37] Chen W, McCarthy. T J. Macromolecules, 1997, 30, 78～86
[38] Cohn D, Stern T. Macromolecules, 2000, 33: 137～142
[39] Schmelmer U, Jordan R, Ulman A et al. Angew. Chem. Int. Ed, 2003, 42, 559～563
[40] Inagaki N, Mochizuki K et al. Macromolecules, 1999, 32: 8566～8571
[41] Cohn D, Stern T. Macromolecules, 2000, 33: 137～142
[42] Bernard A, Renault J P, Delamarche E et al. Adv. Mater, 2000, 12: 1067～1069
[43] Schmelmer U, Jordan R, Ulman A et al. Angew. Chem. Int. Ed, 2003, 42: 559～563
[44] Yang P, Deng J Y, Yang W T. Macromol Chem Physi. 2004, 205: 1096～1102
[45] Yang P, Zhang X X, Yang B et al. Adv Func Mat., 2005, 15: 1415～1425
[46] Demers L M, Mirkin C A et al. Science, 2002, 296: 1836～1838
[47] Yang P, Zhang X, Chen J C et al. Biomacromolecules, 2006, 7: 2770～2775

高通量筛选技术与高分子合成化学

董建华

（国家自然科学基金委员会化学科学部　北京　100085）

高通量筛选技术（high-throughput screening）是一种快速、简便的方法，广泛用于药物研究。聚合反应条件，如聚合温度、单体与引发剂配比、单体浓度、引发剂浓度等因素都会影响聚合过程，在传统的高分子合成过程中，聚合最佳条件优化与配方筛选是分步进行的，在每个条件下都分别进行实验，以选择催化剂、进行聚合反应和聚合物表征，反复实验优化配方，整个研究过程耗时、费工、繁琐，周期长、试剂消耗量大。近年来，基于组合化学的高通量筛选技术方法也引起了高分子领域研究者的重视[1~3]。将组合化学研究方法发展运用到高分子合成的研究中只有六七年的时间[4]，但是其发展很快。许多学术研究小组、研究中心和工业界实验室都开始进行研究，还经常组织召开相关的学术会议。*Macromol Rapid Commun* 已分别于 2003 年第一期和 2004 年第一期出版了两期专集，前者只有 15 篇与此相关的论文，而后者升至 45 篇。

高通量筛选技术在高分子领域的应用包括以下领域：可快速发现高分子新材料；优化高分子材料制备条件；系统研究结构与性能的关系等。该技术在从聚合反应到聚合物材料方面均有应用与进展，对高分子多组分体系涂料、工程塑料、生物材料及纳米材料均有涉及和成功范例[5]。在药物筛选中广泛应用的方法不能直接用在高分子研究中，必须研制适合不同聚合反应或适合不同高分子材料结构与性能关系研究的仪器，其中包括自动加料、计算机控制和在线检测与表征等部分。以高通量筛选方法所进行的聚合反应包括下列类型的反应：缩聚反应、自由基聚合、离子聚合、开环聚合、烯烃配位聚合等[6]。

聚合物组合微渗流装置可以用来研究可控自由基聚合，在微渗流中产生连续的聚合物流，其相对分子质量、组成、构筑等连续系统变化。高通量筛选方法可用于优化聚合反应温度、催化剂等参数。Wu 等报道了用于自由基聚合与乳液聚合的全自动聚合平行反应器[7]。Schubert 等以高通量筛选技术进行了原子转移聚合产物 Cu 催化剂除去纯化的最佳条件[8]。Bradley 等利用组合化学方法研究了苯乙烯、二乙烯基苯的悬浮聚合反应，优化了以不同比例的苯乙烯、二乙烯基苯和乙烯基苯甲基氯进行自由基聚合反应条件[9]。Schubert 等采用 5 个平行反应器研究了 St 与 VAc 的乳液共聚合反应，进行聚合反应条件的筛选与优化[10]。

他们还以 CuBr/NHPMI 为催化剂研究了甲基丙烯酸甲酯的聚合反应，考察了溶剂和引发剂对聚合反应的影响，其研究结果表明，当采用乙基-2-溴异丁烷、1-溴乙基苯、对甲基苯磺酰氯等为引发剂时聚合反应均表现为一级反应动力学，并且聚合物相对分子质量和相对分子质量分布随着引发剂的变化而改变；当溶剂由甲苯和对二甲苯转变为正丁基苯时，聚合反应速率加快[11]。

在缩聚反应研究中，Kohn 等利用 14 种二元醇和 8 种二元羧酸，以高通量筛选方法一次按排列组合合成了 112 种聚酯，并考察了该聚酯库中聚合物结构对其 T_g 的影响[12]。Potyrailo 等以高通量筛选方法研究双酚 A 和二苯基碳酸酯的熔融缩聚反应。他们采用 5 组由 96 个微反应器形成的阵列研究聚合反应多参数同时优化条件，由荧光光谱监控反应时间、反应体积、单体配比、催化剂用量和气体流速等因素的变化对聚合反应过程的影响。经计算机数据处理获得聚合反应的优化条件，体现了高通量筛选方法能缩短研究时间的特点[13]。

Langer 等研究了丙烯酸酯和胺类的迈克尔加成反应，采用 7 种丙烯酸酯类化合物和 20 种胺类化合物，建立了 140 个聚合物的可降解聚合物库，采用凝胶电泳方法筛除不溶于水以及不能和 DNA 结合的聚合物后，对剩余的 56 种聚合物进行了基因体外传递和穿入细胞实验，从中筛选出具有 DNA 结合和基因输送能力的基因治疗载体聚合物[14,15]。

在配位聚合方面，由于反应器技术和软件控制技术的发展，使该技术以平行排列压力反应器在聚合过程中同时进行实验检测。高通量计算机辅助聚合物表征（GPC 和 IR 等）也已可行，因此可快速检测反应条件如何影响聚合物结构。用此方法一周内就可完成原来传统方法几个月才能做完的数据。平行压力反应器技术是 2^n 个可各自控制的高压反应器阵列，每个具有一定容积的反应器，装有电磁搅拌器，均具有独立的压力、温度控制装置和单体、终止剂加料线路，试剂混合和注入均由软件控制计算机与机器人来进行，可在高温、高压下注入催化剂，对各反应器中的温度、压力、单体消耗量均能实时、同时在线进行检测，因此可在很短时间内获得大量样品和数据，大大提高了筛选速度[16,17]。

Murphy 等利用高通量筛选技术，第一次以快速筛选方法发现了烯烃聚合新型铪催化体系，其中某些催化剂与道化学公司已工业化的茂金属催化剂相当或比其更好。他们用 384 个平行压力微反应器（15mL）在几小时内完成初级筛选，获得 10 个有希望的 1-癸烯聚合催化剂，然后利用 96 个平行压力大反应器（3.8L）进行线形低密度聚乙烯聚合新催化剂的二级筛选。这一研究结果充分显示了新方法的威力和潜力，今后有望能非常快速地进行烯烃聚合催化体系的筛选和优化[18,19]。

道化学公司的研究小组利用高通量筛选 3 周时间，完成了 1600 个聚合反应实验，找到了两种催化剂，每个组分分别对乙烯和长链 α-烯烃具有不同的单体选

择性，这种“链穿梭聚合”可以在单一反应器中利用二乙基锌作为链转移剂实现链穿梭。该连续过程有许多优点，如所得聚合物性能比无规共聚物或两种均聚共混物优异，比现有共聚物分批生产过程更加有效、经济和绿色。从烯烃以高催化效率和连续过程获得嵌段共聚物是一个突破性的进展，为新一类热塑性弹性体的创制提供了新途径，使用该方法有望获得新型聚合物产品[20]。

除了研究聚合最佳条件进行快速筛选之外，高通量筛选技术还可用于高分子结构与性能关系研究和高分子条件优化研究。

Meredith 等发展了抗冲击平行实验仪以便快速研究聚合物膜性能，并将其应用到聚氨酯脲的结构-性能-加工性能关系快速研究中[21]。

以连续梯度方法研究了表面引发接枝聚合与梯度聚合物，以微流控聚合进行了精确控制表面聚合梯度的研究[22]；将单体组成连续梯度变化的沉淀膜与梯度光聚合相结合，研究了用于牙科高分子新材料的性能优化[23]。

Vliet[24]等以高通量筛选技术进行了高分子合成与纳米力学性能表征的研究，探讨了交联聚丙烯酸酯类聚合物组成、结构与性能的关系，具有快速、精确、通用的特点。他们在玻璃片上，以 24 种丙烯酸酯类单体按排列组合获得 576 个不同组成的共聚体系，经计算机控制打印形成这些体系的点阵列，然后进行这些丙烯酸酯类单体光聚合，以纳米力学自动检测仪考察组成、加工、结构与力学性能的关系，几天内完成数百个筛选实验。他们还利用 12 种伯胺和 10 种双丙烯酸酯，采用组合化学方法，得到了可以进行光交联反应的聚合物库，并对得到的交联聚合物的降解行为和机械性能进行了深入的研究[25]。

发展了研究涂料或膜性能的高通量方法，可以快速测定涂料或薄膜的模量，研究薄膜层间收缩起皱的不稳定性[26]。采用 48 个平行阵列，研究黏合性能和耐磨损性能，快速筛选获得比标准涂料性能更好的新涂料[27]。

以 24 个平行声波传感阵列，测试涂料挥发性气体吸附、耐溶剂性和耐磨损性[28]。可以用这种方法进行舰船无毒涂料的研究，这种涂料能避免海洋生物在船体上的黏附。可用高通量筛选技术研究聚合物耐老化性能，传统方法所需测试的时间至少是新方法的 150 倍[29]。

此外，高通量筛选技术最近也已用于光电有机高分子的研究。Dixneuf 等利用 12 种二溴代化合物和 8 种二炔基化合物，采用平行合成方法以偶联聚合合成共轭高分子，建立了共轭高分子库，并且研究了所得产物在溶液中和固态下的荧光性能，为开发新的聚合物发光材料提供了快速可行的方法[30]。

在有机电致发光二极管、场效应管和聚合物太阳能电池器件制备，特别是多层结构器件的制备中，都需要将高分子加工成器件所需图形阵列薄膜，喷墨打印技术是最具有获得这种阵列图形前景的重要方法之一，连续梯度方法也在有机聚合物光电子材料研究中具有重要地位，可用来获得有机光电材料包括点、线阵

列，多层等筛选库，可以快速筛选有机光电材料[31]。Meredith 以正交厚度梯度对导电/绝缘聚合物膜稳定性进行研究，发现了一种特殊去润湿现象[32]。

高通量筛选在进行高分子材料制备条件筛选时，具有快速、试剂用量少、自动化程度高等特点。可进行自由基聚合、开环聚合、配位聚合等聚合反应配方筛选；可用于聚烯烃、光电薄膜、生物材料、涂料等新材料结构-性能关系的研究。这种技术有望成为高分子合成和高分子结构与性能研究的新技术并将改变传统的研究方式及速度。我国高分子学术界和工业界尚未对此领域给予充分重视。此技术尚处于发展之中，并且设备投资过大，属于值得关注的高分子研究新方法之一。

参 考 文 献

[1] Woo S I, Kim K W, Cho H Y, Oh K S, Jeon M K, Tarte N H, Kim T S, Mahmood A. QSAR Comb Sci, 2005, 24: 138～154

[2] Meier M A R, Hoogenboom R, Schubert U S. Macromol Rapid Commun, 2004, 25: 21～33

[3] Tuchbreiter A, Marquardt J, Kappler B, Honerkamp J, Kristen M O, Mulhaupt R. Macromol Rapid Commun, 2003, 24: 47～62

[4] Meier M A R, Hoogenboom R, Schubert U S. Macromolecular Rapid Communications, 2004, 25 (1): 21～33

[5] Anderson D G, Putnam D, Lavik E B, Mahmood T A, Langer R. Biomaterials, 2005, 26 (23): 4892～4897

[6] Takeuchi I, Lauterbach J, Fasolka M J. Material Today, 2005, 8 (10): 18～26

[7] Wu T, Mei Y, Cabral J T, Xu C, and Beers K L. J Am Chem Soc, 2004, 126 (32): 9880～9881

[8] Zhang H, Abeln C H, Fijten M W M, Schubert U S. e-Polymer, 2006, Art. No, 008

[9] Alesso S M, Pears Z Y D, Worthington P A, Luke R W A, Bradley M. J Comb Chem, 2001, 3: 631～633

[10] Voorn D J, Fijten M W M, Meuldijk J, Schubert U S, van Herk A M. Macromol Rapid Commun, 2003, 24: 320～324

[11] Zhang H Q, Fijten M W M, Hoogenboom R, Reinierkens R, Schubert U S. Macromol Rapid Commun, 2003, 24: 81～86

[12] Brocchini S, James K, Tangpasuthadol V, Kohn J. J Am Chem Soc, 1997, 119: 4553～4554

[13] Potyrailo R A, Wroczynski R J, Lemmon J P, Flanagan W P, Siclovan O P. J Comb Chem, 2003, 5: 8～17

[14] Lynn D M, Anderson D G, Putnam D, Langer R. J Am Chem Soc, 2001, 123: 8155～8156

[15] Akinc A, Lynn D M, Anderson D G, Langer R. J Am Chem Soc, 2003, 125, 5316～5323

[16] Gruter G J M, Graham A, McKay B, Gilardoni F. Macromol Rapid Commun, 2003, 24 (1): 73～80

[17] Tuchbreiter A, Marquardt J, Kappler B, Honerkamp J, Kristen M O, Mulhaupt R. Macromol Chem Commun, 2003, 24 (1): 47～62

[18] Boussie T R, Diamond G M, Goh C, Hall K A, Lapointe A M, Leclerec M, Lund C, Murphy V et al, J Am Chem Soc, 2003, 125 (14): 4306 ～ 4317

[19] Meier M A R, Gohy J F, Fustin C A, and Schubert U S. J Am Chem Soc. 2004, 126 (37): 11517～11521

[20] Arriola D J, Carnahan E D, Hustad P H, Kuhlman R L, Wenzel T. Science, 2006, 312 (5774): 714～719

[21] Sormana J L, Meredith J C. Macromolecules, 2004, 37 (6): 2186～2195

[22] Xu C, Wu T, Drain C M, Batteas J D, Beers K L. Macromolecules, 2005, 38 (1): 6～8

[23] Johnson P M, Reynolds T B, Stansbury J W, Bowman C N. Polymer, 2005, 46 (10): 3300～3306

[24] Tweedie C A, Anderson D G, Langer R, Vliet K J V. Adv Mater. , 2005, 17: 2599～2604

[25] Anderson D G, Tweedie C A, Hossain N, Navarro S M, Brey D M, Vliet K J V, Langer R, Burdick J A. Adv Mater, 2006, 18: 2614～2618

[26] Stafford C M, Harrison C, Beers K L, Karim A, Amis E J, VanLandingham M R, Kim H-C, Volksen W, Miller R D, Simonyi E E. Nature Mater, 2004, 3 (8): 545～550

[27] Potyrailo R A, Chisholm B J, Morris W G, Cawse J N, Flanagan W P, Hassib L, Molaison C A, Ezbiansky K, Medford G, Reitz H. J Comb Chem, 2003, 5 (4): 472～478

[28] Potyrailo R A. Macromol. Rapid Commun, 2004, 25 (1): 77～94

[29] Potyrailo R A, Pickett J E. Angew Chem Int Ed, 2002, 41 (22): 4230～4233

[30] Lavastre O, Illitchev I, Jegou G, Dixneuf P H. J Am Chem Soc, 2002, 124: 5278～5279

[31] Yoshioka Y, Calvert P D, Jabbour G E. Macromol Rapid Commun, 2005, 26 (4): 238～246

[32] Chattopadhyay S and Meredith J C. Meas Sci Technol, 2005, 16 (1): 128～136

超临界流体 CO_2 中聚合物的合成与改性研究进展

刘节华　韩布兴

（中国科学院化学研究所　北京　100080）

近 20 年来，绿色化学与技术已成为化学化工和材料科学领域的热点。用清洁介质取代传统有毒、有害溶剂是清洁工艺与生产的重要内容，同时也是化学工业发展的趋势。超临界 CO_2 和超临界水是具有许多优异特点的绿色溶剂，它们的化学性质稳定，价廉易得，无毒，不燃烧，无污染，易于回收和循环利用等，在萃取分离、化学反应、材料制备、环境保护、分析技术、生物技术领域已得到应用，并且它的应用将越来越广泛。在高分子科学中，它们也有广阔的应用前景。由于水的临界条件苛刻（临界温度和临界压力分别为 374℃和 22.4 MPa），目前主要用于聚合物降解和回收，这里不做详细介绍。CO_2 的临界温度和临界压力适中，可提供条件温和的溶剂环境，特别适合高分子材料的合成和复合材料及改性聚合物的制备。目前，人们已开展了大量的研究工作，并取得了重要进展。超临界 CO_2 中聚合物的合成已经从单纯的简单聚合向功能化聚合、聚合物接枝及复合材料聚合等领域发展，并已经延伸到电化学、光化学和酶催化等方面的研究。本章将介绍聚合物（包括改性聚合物）在超临界 CO_2 中绿色合成的研究状况及发展趋势。

1. 超临界 CO_2 的性质和特征

超临界 CO_2 之所以得到广泛的研究和应用，得益于其独特的性质。CO_2 的临界温度（T_c）接近室温，为 31.1℃，临界压力（p_c）为 7.38 MPa，比较适中。此外，CO_2 的临界密度 ρ（0.448 g/cm^3）是常用超临界溶剂中最高的之一。因此，CO_2 对许多化合物有较强的溶解能力。超临界 CO_2 是环境友好的无质子绿色溶剂，它独特的物理、化学性质决定了其在化学领域中的重要地位，其特性和优势主要体现在如下几个方面：

（1）对非极性物质溶解能力强，选择性好。溶解能力是衡量溶剂性能的一个重要因素。超临界 CO_2 是非极性溶剂，介电常数介于 1.1～1.5，因此超临界 CO_2 可溶解大量的非极性物质，并和一些小分子气体完全互溶。

（2）CO_2 临界压力适中，临界温度接近于室温，操作条件温和，容易应用

于工业化过程，并且特别适用于涉及热敏性和化学稳定性较差的物质的化学过程。

（3）超临界 CO_2 具有价廉易得、化学惰性及环境友好等特性。CO_2 的萃取、分离及其反应过程具有产物质量高，安全性好，并且后处理简单等优点，符合当代“绿色化学”的发展方向。

2. CO_2 与聚合物相互作用性质

聚合物的相对分子质量不仅较高，而且有一定的分布，因此在一定意义上聚合物是一些结构、性质相似的物质的混合物，因而超临界 CO_2 与聚合物的相互作用比较复杂。其溶解性能、黏度、扩散行为等对应用都很重要。

2.1 溶解度

在适当的温度和压力下，许多含氟和含硅聚合物在 CO_2 中有较大的溶解度。然而，CO_2 是大多数聚合物的不良溶剂。对于碳氢氧聚合物，超临界 CO_2 仅能溶解低相对分子质量、弱极性的聚合物和共聚物，不能溶解聚烯烃等非极性聚合物，也不能溶解强极性和水溶性的聚合物（如聚丙烯酸）。虽然 CO_2 溶解聚合物的能力一般较差，但是它却能溶解在许多聚合物中，使聚合物发生溶胀，对聚合物有很强的增塑作用，使聚合物的玻璃化温度 T_g 和熔点 T_m 降低。例如，浓度为 8%～10%（质量分数）的 CO_2 可将普通聚合物的玻璃化温度降低几十度。关于近临界 CO_2 和超临界 CO_2 在聚合物中溶解度的研究已有不少报道[1,2]。CO_2 在聚合物中的溶解度取决于聚合物官能团的性质等，溶解度的大小与 CO_2 和聚合物分子间相互作用力的强弱有关。常用的测定 CO_2 在聚合物中的溶解度的方法主要有相分离法、减压法、重量法和色谱法等[3]。

2.2 黏度

这里主要是指 CO_2 对聚合物黏度的影响。由于超临界 CO_2 的密度低且其压缩性比熔融聚合物的大，超临界流体在熔融聚合物中溶解使聚合物发生溶胀，即使其自由体积增加，从而使聚合物的迁移性质（黏度和扩散性）得到明显的改善。聚合物共混物的黏度比是指分散相黏度与连续相黏度的比值，是影响共混物形态的关键因素之一。黏度比高时不利于得到尺寸小的分散相，当黏度比趋于 1 时，分散相尺寸一般较小。CO_2 的加入之所以可以降低聚合物的黏度主要是因为吸附于聚合物链段之间的 CO_2 增加了聚合物的自由体积。另外，小分子的 CO_2 起到了分子润滑剂的作用。在这两种因素的共同作用下，聚合物的黏度明显降低。文献 [3] 给出了不同体系中超临界 CO_2 对聚合物黏度影响的数据。研

究结果表明，各种熔融聚合物的黏度随所溶解 CO_2 浓度的增加而减小，并且发现 CO_2 浓度-聚合物的黏度曲线常常与纯聚合物的黏度曲线形状相似，即类似于增加温度或减小压力的效果。这些相似性表明，CO_2 对熔融聚合物黏度产生影响的原因与温度、压力对黏度影响的原因相似，主要是由自由体积的变化而引起的。CO_2 的溶解使聚合物熔体的黏度明显降低，因此用 CO_2 降低熔融聚合物的黏度对于处理高黏度和热敏性聚合物是非常有利的。由于 CO_2 的增塑作用，聚合物链运动增加，聚合物链段扩张以及聚合物链缠结的减少都会使聚合物的黏度减小。有一些经验模型可以预测 CO_2/聚合物体系黏度，它们大多建立在自由体积的基础上，如 Doolittle 的自由体积理论[4,5]。利用 Sanchez-Lacombe 状态方程可计算出纯熔融聚合物和聚合物/气体混合物的特定体积，这种预测和实验数据吻合得较好。

2.3 扩散行为

超临界流体的黏度接近于气体，扩散系数比液体大近 100 倍，因而它具有良好的传质能力。在临界点附近，随着压力增加，CO_2 的黏度显著增大，但当压力高达 30～40 MPa 时，其黏度仍低于 0.1cP①，比一般液体有机溶剂的黏度低约一个数量级。因此，其自身在聚合物中有很强的扩散能力，同时也可以携带小分子甚至大分子进入聚合物内部，从而提高其他分子在聚合物中的扩散系数，同时也促进了聚合物复合材料制备技术的发展。

Sato 等[6,7]测定了 CO_2 在一些聚合物熔体中的扩散行为，他们不仅提供了基础的扩散数据，而且将 CO_2/聚合物溶液的自由体积分数与测定的 CO_2 扩散系数进行关联，预测结果与实验值吻合较好，相对误差在 10%左右，并且用自由体积理论解释了一些体系中 CO_2 的扩散速率随压力的升高而降低的现象。对于聚合物/CO_2/添加剂三元体系，测定添加剂在体系中的扩散系数主要采用薄膜缠绕法、瑞利散射法等。已有实验证明，超临界流体可促进添加剂在聚合物中的扩散。例如：超临界 CO_2 使二甲基邻苯二甲酸酯在聚氯乙烯（PVC）中的扩散系数增大了 6 个数量级[8]，使偶氮苯在玻璃态的 PS[9]，十环烯、芘和 9，10-双苯乙炔基蒽在 PS[10]中的扩散也都有极大的提高。超临界 CO_2 的这一特性已经在聚合物合成、聚合物接枝及其复合材料制备等方面得到广泛的研究，也得到了一定的应用，如聚合物的染色、生物制剂的引入和聚合物改性等。

3. 超临界 CO_2 中聚合物的合成

以 CO_2 为介质进行聚合反应的研究始于 20 世纪 60 年代，但是在相当长的

① $1cP=10^{-3}Pa\cdot s$，下同。

时间内没有很大进展。1992 年，美国科学家 DeSimone 及其合作者在《科学》杂志上报道了用超临界 CO_2 作为溶剂、偶氮异二丁腈（AIBN）作为引发剂，进行 1，1-二氢全氟辛基丙烯酸酯（FOA）的自由基均聚反应及其与苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯等单体的共聚反应，得到了相对分子质量达 27 万的聚合物[11]。这是超临界 CO_2 中聚合反应的重大突破，他们不仅在 CO_2 中进行了均相聚合，而且开发了一些亲 CO_2 的表面活性剂，从而可以在 CO_2 中进行分散聚合与乳液聚合等。

CO_2 作为反应介质的诸多优点使其在聚合物领域中的应用有许多特点。从工业应用前景来看，CO_2 无毒不燃烧、价廉易得、容易从产品中分离出来，从而使生产过程简化，是一种环境友好的反应介质。从化学反应的角度考虑，CO_2 相对惰性，在 CO_2 中可以进行不同机理的聚合反应，包括自由基链增长反应、阳离子链增长反应、氧化偶合反应、过渡金属催化的聚合反应、熔融缩聚反应等。除了个别 CO_2 参与的反应外，在大部分反应中，CO_2 只作为反应介质，提供反应的溶剂环境。在通常的聚合条件下，CO_2 对自由基、阳离子都是惰性的，没有检测到向溶剂的链转移反应。迄今为止，有关超临界 CO_2 作为反应介质的聚合反应研究已有不少报道。1999 年，Kendall 及其合作者对超临界 CO_2 中的聚合反应首次做了详细综述[12]。不久，Cooper 发表了超临界 CO_2 中聚合物的合成和加工方面的综述[13]。近年来，又有多篇综述发表，Wood 及其合作者[14]就氟化聚合物在超临界流体中的聚合反应做了专门介绍；Wells 和 DeSimone[15]介绍了超临界 CO_2 体系中表面活性剂辅助聚合反应；Beckman[16]详细总结了近临界和超临界 CO_2 中的聚合反应及聚合物加工的研究进展。根据已发表的相关综述和书籍并结合近几年超临界 CO_2 中聚合反应的新发展，本部分集中介绍热诱导聚合、光诱导聚合和电化学诱导聚合等。

3.1 热诱导聚合

许多研究集中于通过改变温度等外界条件来调节自由基聚合反应的速率和转化率等。由于自由基的半衰期受温度的影响比较明显，常温下自由基生成速率非常低，需要升高温度来提高反应速率。下面对热诱导聚合反应中的分散聚合、乳液聚合、均相聚合、熔融和溶胀聚合等进行介绍。

3.1.1 分散聚合

分散聚合是一种很重要的异相聚合方法。聚合开始时，体系为均相（单体、引发剂及表面活性剂或稳定剂均溶解在反应介质中），随着反应的进行，齐聚物相对分子质量增大到一定程度后开始出现沉淀，但在表面活性剂的稳定作用下，高分子粒子不聚集，可得到粒径为 100 nm～10 μm 的球形颗粒产物。在这类反

应中，表面活性剂对控制高分子的相对分子质量和形态起重要作用。因此，要在 CO_2 中进行分散聚合，必须采用能溶于 CO_2 的表面活性剂。

Consani 等[17]测定了 130 多种商用表面活性剂在超临界 CO_2 中（50℃，10～50 MPa）的溶解度。研究结果表明，它们几乎都不溶于 CO_2。相对于超临界 CO_2 而言，这些表面活性剂更容易在其他低极性的超临界流体（如烷烃、氙等）中形成微乳液。因此，在超临界 CO_2 中进行分散聚合和乳液聚合，需要设计新的适用于超临界 CO_2 环境的功能化表面活性剂。由于 CO_2 的介电常数低，所以适合采用大分子表面活性剂（也可称为稳定剂）。在聚合过程中，稳定剂定位在生长着的高分子粒子与溶剂的界面上，覆盖在生长着的高分子粒子表面，使它们之间产生排斥力，以克服高分子粒子之间的范德华（van der Waals）力，从而阻止产物聚集，使之稳定。稳定剂可以通过物理吸附和化学接枝的方法附着到粒子表面上。双亲大分子，如嵌段聚合物和接枝共聚物，一部分亲溶剂；另一部分亲高分子，因而其可以很好地吸附在粒子表面。另外，还可以采取化学接枝的方法使亲溶剂的稳定剂接枝到高分子粒子表面，如采用含有功能基团的稳定剂作为引发剂、共聚单体或链终止剂。不论是物理吸附还是化学接枝，稳定剂必须含有亲溶剂的部分才能起到稳定作用。由于绝大多数大分子都不溶于 CO_2，因此直到发现一些含氟含硅的大分子能溶于 CO_2 后，才开发出一系列适用于 CO_2 中的表面活性剂，从而使超临界 CO_2 中的分散聚合、乳液聚合得以实现。图 1 列举了已报道的适用于 CO_2 体系的部分表面活性剂，最常用的是 PFOA 和聚二甲基硅氧烷（PDMS）及其与其他单体的嵌段共聚物。

亲 CO_2 体系表面活性剂的研究成功地促进了 CO_2 体系中分散聚合研究的发展，其中研究最多的是甲基丙烯酸甲酯在超临界 CO_2 中的分散聚合，其他单体，如苯乙烯（St）、乙酸乙烯酯（VAc）、丙烯腈等的分散聚合也有报道。DeSimone实验室[18]在 1994 年就报道了用 PFOA 作为稳定剂，甲基丙烯酸甲酯在超临界 CO_2 中的分散聚合，这是第一个在超临界 CO_2 中进行的脂溶性单体分散聚合的成功实例。在 65℃和 20.7 MPa 的 CO_2 中，充分利用 PFOA 的双亲特性使甲基丙烯酸甲酯的转化率达到 90%以上，并得到聚合度大于 3000 的球形颗粒产物，其尺寸介于 1～3 μm，分布很窄。同样条件下，不加入稳定剂，沉淀聚合转化率很低（<40%），并且产物形态不规则。很明显，PFOA 对于稳定 PMMA 胶粒、防止其聚集起了重要作用。PFOA 虽然稳定效果很好，但是价格昂贵，因此探索以价廉的 PDMS 大分子作为稳定剂进行超临界 CO_2 中分散聚合反应的可能性引起了人们的兴趣。但是，研究发现，PDMS 均聚物在 PMMA 粒子表面的锚接能力差，而 PDMS 嵌段共聚物，如 PS-*b*-PDMS、PVAc-*b*-PDMS、PDMS-*b*-P(MMA-*co*-MA) 以及含有乙烯基端基的 PDMS（PDMS-V，PDMS-MMA）则能起到很好的稳定作用。另外，聚全氟环氧丙烷也用作稳定剂的亲 CO_2 组分，它

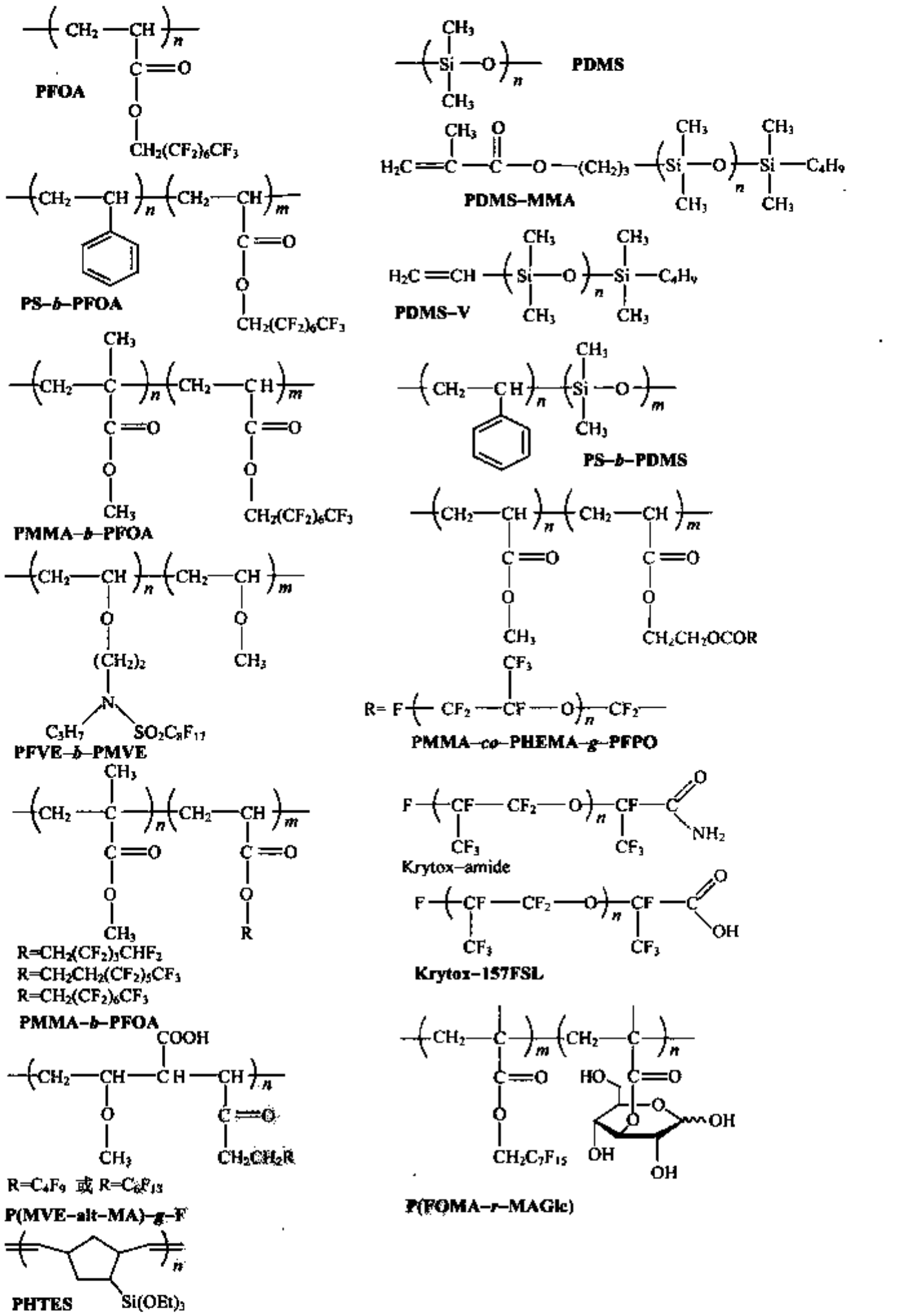


图 1　超临界 CO_2 中分散聚合采用的部分表面活性剂

和 PMMA-*co*-PHEMA 无规共聚物接枝后也能用于稳定 MMA 的分散聚合。对

于嵌段共聚物或接枝共聚物，改变锚接段和亲 CO_2 段的比例，可以改变其稳定效果，而且要求锚接段足够长以保证其具有足够的锚接能力，亲 CO_2 段也应足够长才能有效地起到稳定作用。

进行苯乙烯在 CO_2 中的分散聚合所采用的稳定剂多为双亲二嵌段共聚物：一端为 PS 链；另一端为亲 CO_2 的 PFOA 链或 PDMS 链。聚合产物的产率一般高于 90%，为干燥的球形颗粒，粒子尺寸在微米级，具有较好的流动性。嵌段共聚物不同链段的比例是影响 CO_2 中乳液稳定性和粒子形态的关键因素。PS-*b*-PFOA 嵌段共聚物对聚合物形态的影响研究表明[19]，增加 PS 段和 PFOA 段的长度能使粒子尺寸减小，分布变窄。研究 PS-b-PDMS 嵌段共聚物稳定条件下 CO_2 中苯乙烯的聚合反应发现[20]，当 PDMS 的摩尔质量保持在 2.5×10^4 g/mol 时，较长的 PS 锚接段是生成较大摩尔质量和较窄的摩尔质量分布聚合物的关键，而当 PDMS 的摩尔质量为 6.5×10^4 g/mol 时，导致乳胶的塌陷和粒子的聚集，这可能是由于锚接链和溶解段的比例较小或稳定剂在 CO_2 中的溶解度较低的缘故。研究还发现，产物的转化率和相对分子质量均随反应时间的延长而增加，单体浓度和稳定剂浓度都能影响聚合物的形态，而且温度和压力对相对分子质量、平均粒径也有影响。Woods 等[21]研究了四种基于 PFPE 的不同封端基团的稳定剂（PFPE-OH、PFPE-乙酸酯、PFPE-甲基丙烯酸酯和 PFPE-*b*-PMMA）对超临界 CO_2 体系中 MMA 的聚合反应的影响，发现 PFPE-*b*-PMMA 具有较好的稳定性。Tai 等[22]以聚二甲基硅氧烷（PDMS）为稳定剂研究了偏二氟乙烯的分散聚合反应，主要探讨了 PDMS 对聚偏二氟乙烯（PVDF）相对分子质量和形貌的影响，发现聚合物的平均相对分子质量可以达到 100 000～600 000，而在无稳定剂的情况下平均相对分子质量小于 50 000。Galia[23]等的研究表明，超临界 CO_2 中稳定剂 FLK 7850A 和 FLK 7004A 对产物 PVDF 有很好的分散效果。Mueller 等[24]进一步利用这两种稳定剂研究了 VDF 聚合，VDF 单体可达到很高的转化率，而且与预测模型非常符合[25]。McHale 等[26]以 PDMS-*b*-PMMA 为稳定剂在 110℃时用 SG1 为引发剂成功制备了平均直径为 150 nm 的聚苯乙烯纳米球，其单体的转化率为 85%。

对于超临界 CO_2 中的分散聚合，单体浓度的增加一般会导致颗粒的平均粒径增大，分布变宽，而表面活性剂浓度增加会使颗粒粒径减小。由于超临界 CO_2 对高分子的溶解能力随着压力的增加而增加，从而使开始沉淀的聚合物的相对分子质量增大，因此升高压力一般会使粒子粒径增大。所以，通过改变表面活性剂和压力等反应条件，可以实现对制备材料形貌和尺寸的调控。

3.1.2 乳液聚合

近年来，对超临界 CO_2 中乳液聚合反应已有不少研究。CO_2 很容易和有机

非极性小分子混合，然而乳液聚合需要不溶性的有机单体和易溶的表面活性剂。乳液聚合的一个重要的难点是表面活性剂的选择。早期的研究主要集中在氟化表面活性剂上，Adamsky 和 Beckman[27]探索了丙烯酰胺在超临界 CO_2 中进行乳液聚合的可能性。在 60℃、34.5 MPa 的条件下，采用氨基封端的聚六氟环氧丙烷为稳定剂，丙烯酰胺水溶液在超临界 CO_2 中形成 H_2O/CO_2 型乳化体系，聚合后得到乳白色的胶体，其摩尔质量达 7.1×10^5 g/mol，转化率达 99.8%。该乳液聚合相当于许多局部“水溶液均相聚合”，因而产物的分子质量大，转化率高。Singley 等[28]研究了丙烯酰胺、丙烯酸和 *N*-乙烯基甲酰胺的聚合。丙烯酰胺由于在 353 K 以下为固体，因此必须借助于极性溶剂溶解。Beckman 对反相乳液体系做了较详细的总结[29]。CO_2/H_2O 微乳体系的研究成功[30]为聚合物的合成提供了新的体系。Butler 等[31]利用 CO_2/H_2O 的乳液体系开发了制备多孔材料的新方法，并在 CO_2/H_2O 乳液体系中制备了多孔的聚丙烯酰胺材料[32]，其孔体积为 5.22 cm^3/g，孔直径为 9.72 μm，体积密度为 0.14 g/cm^3。Tan 等[33]合成了一种可降解的廉价聚合物表面活性剂 PVAc-OH，并进一步将极性端改性为咪唑酯和聚乙二醇链，并利用它在 CO_2/H_2O 体系中制备了交联的聚丙烯酰胺多孔材料。Palocci 等[34]用 PFPE 为稳定剂，$K_2S_2O_8$ 为引发剂，在超临界 CO_2/H_2O 微乳体系中制备了多孔生物材料聚丙烯酸葡聚糖酯。改变分散相体积分数、表面活性剂浓度等都对孔体积和材料形貌有一定的影响，这可从图 2 中看出。

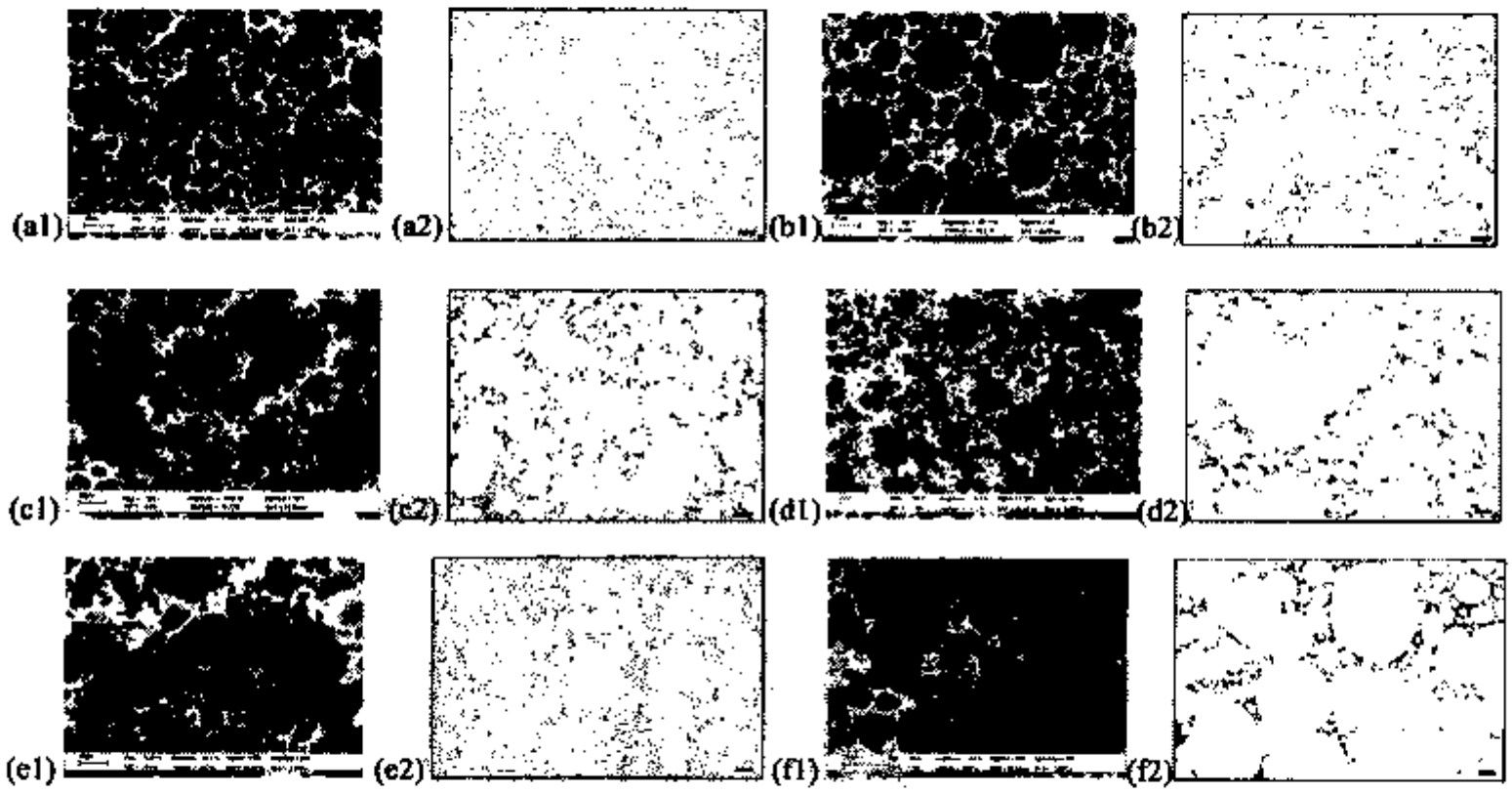


图 2　超临界 CO_2 中制备聚丙烯酸葡聚糖酯的 SEM（a1～f1）和光学显微镜（a2～f2）照片

ϕ：(a) 75%，(b) 90%，(c) 92%，(d) 95%，c_p=25%（质量分数），c_s=3.5%；ϕ：(e) 75%，(f) 90%，c_p=25%（质量分数），c_s=5%（质量分数）；标尺为 20 μm。

ϕ—分散相体积分数；c_p—聚合物浓度；c_s—表面活性剂浓度

以超临界 CO_2 为连续相、水为微环境的微乳液和以离子液体为极性核的反胶束[35]的研究获得成功，为以 CO_2 为连续相的微乳液中的聚合提供了可能，但目前这方面的研究还很少，许多工作还在进行中。氟化表面活性剂在 CO_2 中有很高的溶解度，并用其制备了单体转化率较高的聚合物，但氟化表面活性剂成本太高，不利于工业化。尽管含硅表面活性也能用于乳液聚合，但同样存在价格高的问题，比传统的表面活性剂成本高 5～10 倍。研究低成本、高性能的表面活性剂仍是目前的难题。AIBN 是乳液聚合中比较常用的引发剂，适合的反应温度范围是 330～340 K。但在相应的温度下乳液聚合需要较高的压力，因此超临界 CO_2 中热诱导乳液聚合受到一定的限制。借助于其他方法，如光引发聚合等可使聚合温度和压力降低。

3.1.3 均相聚合

这里的均相聚合指的是单体、引发剂、聚合物在整个反应过程中都溶解在介质中，处于均相状态。能在超临界 CO_2 中发生均相聚合反应的主要是含氟和含硅的有机单体，这是基于 CO_2 分子与氟原子和硅原子之间的特殊相互作用，使无定形含氟和含硅高分子在 CO_2 中有较高的溶解度。实际上，除了氯氟烃（CFC）外，一般的有机溶剂不能溶解含氟高分子，而 CFC 对臭氧层具有很大的破坏作用。所以，考虑到环境效应，用 CO_2 代替 CFC 具有重大意义，目前美国、日本等国家已投入大量资金开展在超临界 CO_2 中进行含氟聚合物的合成及应用研究。

在 DeSimone 等[11]的研究中，含氟单体 FOA 不仅能在超临界 CO_2 中发生均聚反应生成溶于 CO_2 的聚合物，而且可以与其他单体共聚生成可溶于 CO_2 的共聚物。当苯乙烯等共聚单体的含量达 50%（摩尔分数）时，所得共聚物仍能溶于 CO_2。他们还研究了在相同条件下，引发剂 AIBN 的热分解过程，其结果显示，AIBN 在 CO_2 中的分解速率常数仅为苯中相同温度下的 40%，但此时自由基的生成速率比苯体系中的大 56%。原因在于超临界 CO_2 的黏度比苯的黏度低，使得溶剂的笼效应减小，分解产生的初级自由基容易扩散到溶剂中引发反应，同时也由于 CO_2 的惰性，不发生自由基向溶剂的链转移反应。基于相同的原理，该研究组又报道了一系列氟代丙烯酸酯、氟代甲基丙烯酸酯、对位全氟烷基链取代的苯乙烯以及含硅的甲基丙烯酸酯在超临界 CO_2 中的均相聚合[36,37]。Ryan 等[38]报道了丙烯酸-1*H*，1*H*，5*H*-八氟戊酯在超临界 CO_2 中的均相聚合，并且与在液体溶剂 1，2，2-三氟-1，1，2-三氯乙烷（Freon 113）中的聚合反应进行了比较。研究结果表明，在 65℃、20.41 MPa 的超临界 CO_2 中聚合所得聚合物的相对分子质量和转化率都比在 Freon 113 中的低，这可能是由于超临界 CO_2 的黏度低，链终止速率大的缘故。含氟单体和其他单体的均相共聚也能在超临界

CO_2 中进行，如 FOA 和甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、丙烯酸丁酯、乙烯等共聚[36]，2-(*N*-甲基全氟代辛基磺酰胺)乙基丙烯酸酯（MeFOSEA）和丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸十八酯共聚[37]，1，1-二氢全氟代辛基甲基丙烯酸酯（FOMA）和 PDMS-MMA、SiMA 共聚[39]等。另外，选择适当的温度和压力条件，在链转移剂控制聚合物相对分子质量的情况下，在超临界 CO_2 中也可以进行非氟、非硅高分子的均相聚合反应[40]，但聚合物相对分子质量和单体转化率都较低。

3.1.4 熔融和溶胀聚合

由于 CO_2 的增塑作用，可以降低熔体黏度，增加自由体积，提高传质、传热速率，使反应过程更容易操作，并且还有利于聚合反应中小分子的去除，能够加快反应速率等，可以克服普通聚合中反应体系黏度高，传质、传热难以控制的缺点。熔融和溶胀聚合反应可以方便地用于制备聚合物及聚合物/聚合物复合材料。

Odell 等[41]在 CO_2 中以双酚 A 和碳酸二苯酯为反应单体，用酯交换法合成了聚碳酸酯。选择合适的温度、压力条件，可以使苯酚溶于 CO_2，而碳酸二苯酯不溶，因而可以选择性地去除苯酚，以加快聚合反应速度。利用超临界 CO_2 的增塑性能，通过固相聚合还可以使相对分子质量低的聚碳酸酯聚合，从而使其相对分子质量增大，而且结晶度增加。DeSimone 等[42,43]的研究结果表明，超临界 CO_2 可以增塑聚碳酸酯的无定形区，增加链流动性，加快苯酚从高分子内部扩散出来的速率，从而可以在比常规方法低 60℃的温度下进行固相聚合，避免了高温下的副反应，避免了着色，增加透光性。PET 是一种重要的塑料，在 250～280℃、20.7 MPa 的 CO_2 中，对苯二甲酸二乙二酯聚合生成 PET[44]。产物摩尔质量随 CO_2 流速和反应时间的增加而增大，为 3×10^3～6×10^3 g/mol，比通常的真空技术制备的 PET 的摩尔质量（2×10^4 g/mol）小。聚酰胺也可以在超临界 CO_2 中熔融缩聚合成，采用铵盐和羧酸盐为原料，按 1∶1 加入原料，220℃下加热 2h，280℃下加热 3h，在 20.7 MPa 的 CO_2 中得到摩尔质量为 2.45×10^4 g/mol 的产物。

超临界 CO_2 溶胀聚合法具有以下特点：①聚合物的溶胀程度及单体在基体聚合物和 CO_2 相的分配均可通过调节温度和压力来实现；②CO_2 的增塑作用能大幅度地提高单体在溶胀后的聚合物中的扩散速度；③在常温、常压下 CO_2 是气体，因此只要采用降压的方式即可使 CO_2 从聚合物中逸出；④超临界 CO_2 溶液无表面张力，当基体聚合物的浸润性较差时，不影响 CO_2 对其的溶胀程度和单体的扩散吸附程度。超临界 CO_2 对聚合物的溶胀特性在固相聚合中得到了充分的体现，并广泛用于制备高分子共混物。早期的研究是利用其扩散作用制备高分子复合物。例如，在 1986 年，Berens 小组[45]就报道了在超临界 CO_2 中将聚乙二醇丙烯酸酯预聚体和光引发剂二氧二苯酮扩散到聚碳酸酯中，然后降低压

力，进行紫外光辐射，结果约 25%的丙烯酸酯发生聚合，得到两种聚合物的共混物。Watkins 等[46]用共混法研究了苯乙烯在经超临界 CO_2 溶胀后的高密度聚乙烯、聚甲醛、聚（4-甲基-1-戊烯）、尼龙 66、聚碳酸酯和聚一氯三氟乙烯六种聚合物基体中的自由基聚合反应，用于制备它们的共混物，并正式把这一方法称为超临界 CO_2 溶胀聚合法。用超临界 CO_2 溶胀聚合法制得的共混物因其所具有的特殊的结构特征，其力学性能优于熔融混合法制得的共混物[47~49]。在交联的基质中引入多官能团单体（二乙烯基苯，三聚氰尿酸三烯丙酯等），可制备互穿网络共混物和半互穿网络共混物[50]。用该方法制备聚合物共混物的例子还包括苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸等单体在聚碳酸酯、聚氯乙烯、聚四氟乙烯等基质中的聚合[51]，2-氰基丙烯酸乙酯在四氟乙烯和六氟丙烯共聚物基质中的聚合[52]，苯乙烯在 PET 和低密度聚乙烯基质中的聚合[53,54]等。Busby 等[55]研究了在超高相对分子质量的聚乙烯（WHMWPE）中己内酯溶胀聚合制备 WHMWPE 和 PCL 的共混聚合物，PCL 在 WHMWPE 中分布均匀，而且存在 15～20 nm 的 PCL 微晶。

超临界 CO_2 溶胀聚合法还能用于聚合物接枝共混物的制备，如用超临界 CO_2 将马来酸酐和过氧化二异丙苯带入聚丙烯基质中，然后通过 γ 辐射可以把马来酸酐接枝到聚丙烯上[56]；用超临界 CO_2 将单体甲基丙烯酸（2-羟基）乙酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸、甲基丙烯酸和引发剂过氧化苯甲酰分别带入 CO_2 溶胀的等规聚丙烯基体中，减压后使留在聚合物基体中的单体或单体混合物与聚合物基体发生接枝反应，得到了相应的接枝共聚物[57~59]。Sun 等[60]以 *N*-环己基马来酰亚胺/苯乙烯混合物为单体，采用超临界 CO_2 溶胀聚合法，在聚丙烯膜上接枝了 *N*-环己基马来酰亚胺和苯乙烯两种基团，两种基团的协同作用使复合材料的杨氏模量和拉伸强度得到较大提高。Galia 等[61]研究了超临界 CO_2 中用过氧化二异丙苯引发等规聚丙烯接枝马来酸酐的反应制备马来酸酐接枝等规聚丙烯，发现接枝所占比重占等规聚丙烯的 0.5%（质量分数）以上。用过氧化二苯甲酰（BPO）作引发剂，利用 CO_2 的溶胀作用，Kunita 等[62]制备了聚丙烯接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯的改性薄层。Hou 等[63]利用超临界 CO_2 将丙烯酸单体和催化剂带入聚丙烯中，制备了聚丙烯酸/聚丙烯接枝共聚物。Cao 等[64]用 AIBN 作为引发剂，在超临界 CO_2 中制备了功能化的聚 *N*-异丙基甲酰胺接枝的羧甲基淀粉微凝胶颗粒。这些颗粒具有对 pH 敏感的外壳和对温度敏感的核，颗粒直径大约为 100 nm 且分布范围较窄，其合成机理如图 3 所示。

利用超临界 CO_2 溶胀聚合法得到的聚合物复合物具有相尺寸小（一般为纳米级）、相边界模糊等特点，这是传统的共混方法和接枝方法很难或无法做到的，因而复合物的性能得到较大改善。因此，超临界 CO_2 溶胀聚合法可望在制备特殊共混物方面发挥重要作用。

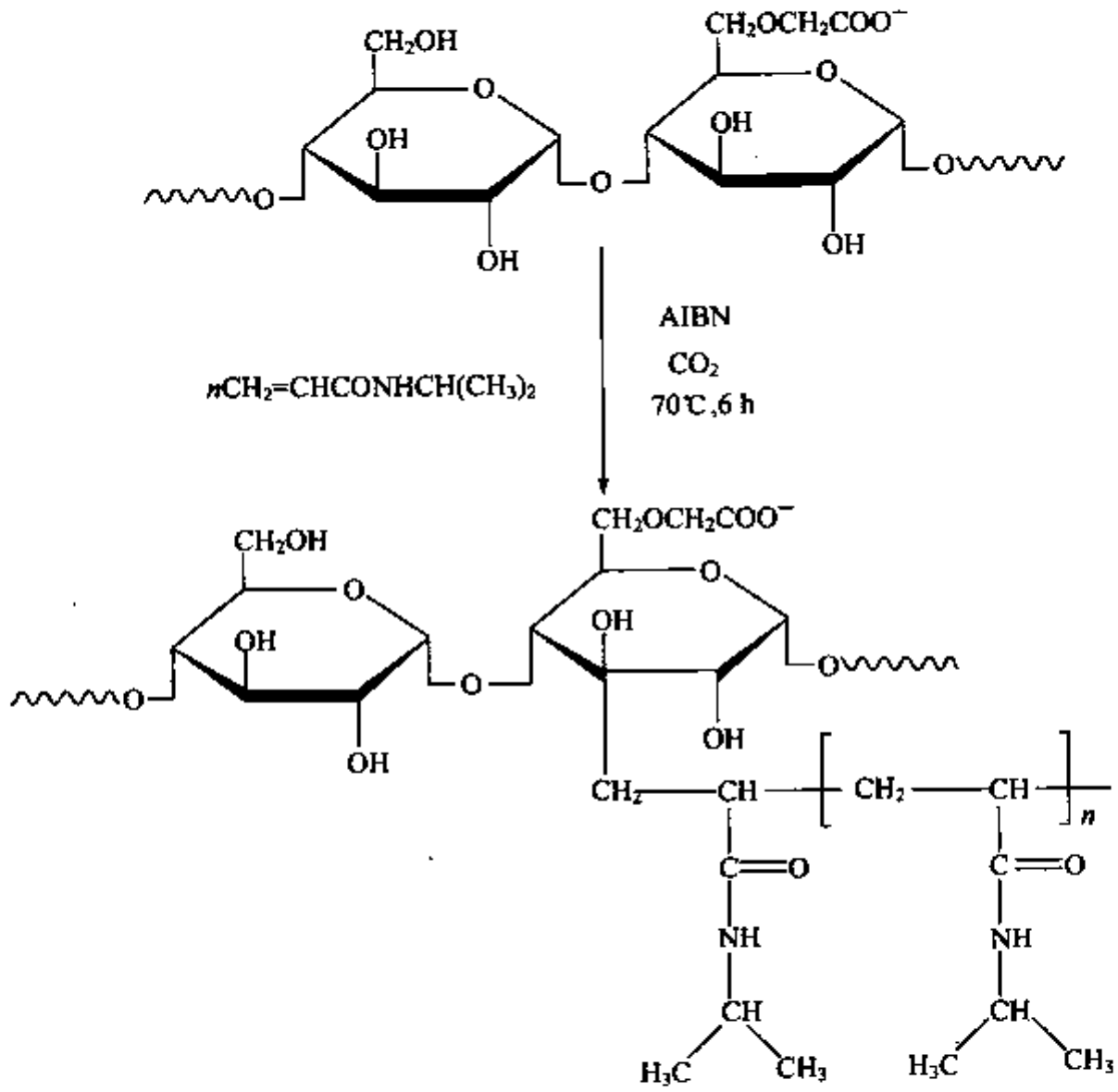


图 3　超临界 CO_2 中聚 *N*-异丙基甲酰胺接枝的羟甲基淀粉的合成

3.2　光引发聚合

光引发聚合具有聚合总活化能低、可在较低温度下进行聚合、光强度易测量和控制、产物纯净等优点。利用光引发技术在超临界 CO_2 体系中进行聚合是聚合物制备的新方法。光聚合的诸多优点使其在超临界 CO_2 中聚合具有一些明显优势。超临界 CO_2 稳定性好，一般不参与自由基反应，而且不和反应物单体和生成物结合，没有其参与的副产物的生成。另外，用 CO_2 作为溶剂，可以研究在链增长过程中溶剂性质和聚合物链几何学的影响。

DeSimone[65] 在 CO_2 体系中利用紫外光（UV）技术研究偏氟乙烯的聚合反应，得到相对分子质量低的聚合物。1998 年，他们[66] 利用脉冲激光聚合（PLP）技术制备了聚甲基丙烯酸甲酯，测定了液体和超临界 CO_2 体系中的链增长速率常数（k_p），并研究了在 18 MPa 压力下反应温度对 k_p 的影响。结果表明，超临界区域得到的数据和文献报道的非常符合。PLP-SEC 技术[67] 在近临界 CO_2 体系中的研究表明，在 30℃/100 MPa 的甲基丙烯酸甲酯、30℃/100 MPa 的丁基丙

烯酸甲酯和 11℃/20 MPa 的丁基丙烯酸甲酯的 k_p 比本体聚合中的 $k_{p,bulk}$ 低 40%。但本体聚合和以 CO_2 为溶液聚合的活化能和活化体积没有明显差别[68]。Beuermann 等[69]利用单脉冲-脉冲激光聚合技术（SP-PLP）研究了超临界 CO_2 体系和本体中丁基丙烯酸聚合自由基终止的动力学，研究结果表明，超临界 CO_2 体系中的链终止速率常数 k_t 比本体聚合体系中的 k_t 大得多。Buback 等[70]测定了 40℃、100 MPa 或 200MPa 条件下丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯不同单体转化率的 SP-PLP 数据，发现在较低的单体转化率时 SP-PLP 数据非常符合幂率模型。但当转化率超过 20%，指数因子随着转化率的增加明显地增大，这可能是由于区域凝胶作用引起的。随着烷基链长的增加，在较低的单体转化率的情况下，指数因子的值就接近 0.4，导致这种现象的原因是长链单体分子内的链传递，在较低的单体转化率下生成大量的中链自由基。Forbes 等[71]对超临界 CO_2 体系和传统体系（如乙腈和甲苯）中的光引发做了对比研究。在 308 nm 激光的激发下，用时间分辨顺磁共振仪研究了苯偶酰二甲基缩酮和 2，4，6-三甲基苯甲酰基一二苯基氧膦两种光引发剂从三重态产生自由基的过程，发现超临界 CO_2 中这些分子的光化学和光物理状态与传统溶剂中的状态相似。Owens 及其合作者[72]结合抗溶剂沉淀技术和 UV 引发聚合技术，制备了交联的聚合物微颗粒，并且颗粒形貌和尺寸可调。进一步研究抗溶剂沉淀技术和 UV 引发聚合技术时发现，在超临界 CO_2、二氯甲烷和丙烯酸酯三组分体系中，单体在不同相中的浓度不同使成核和增长速率不同，导致颗粒大小呈现双峰分布[73]。由于光波长和强度的可选择性，很容易通过改变激发光的条件控制体系反应进程，这为聚合研究开拓了更广阔的空间。

3.3 电化学聚合法

1980 年以来，导电聚合物得到学术界和工业界的重视。由于其较高的导电性能和较好的稳定性，聚吡咯、聚苯胺和聚噻吩已经或正在被商业化应用。化学氧化聚合和电化学聚合是常用的导电聚合物的制备方法。用电化学方法在超临界 CO_2 中制备导电聚合物已有不少报道。由于其所具有的非极性特征，纯的 CO_2 难以作为电化学反应的介质，但这一点可以通过加入极性共溶剂的方法解决。

2002 年，Anderson 及其合作者[74]率先在超临界 CO_2 中，利用电化学聚合的方法制备了聚吡咯和聚苯胺，证明超临界 CO_2 中的电化学聚合是一种可行的合成导电聚合物材料的方法。合成的导电聚合物的传导性能和其他方法制备的导电聚合物的性能类似，聚合物薄层的光滑和平整度有较明显的提高（见图 4）。Yan 等[75]在超临界 CO_2/乙腈体系中制备了导电聚吡咯薄层，并发现电解液（四丁基胺-六氟磷酸盐）的浓度明显影响超临界 CO_2/乙腈体系的性质。薄膜的聚合速率不但不随 CO_2 压力的增加而增大，反而降低，这是因为 CO_2 压力的增加使

该体系的介电常数降低，电子转移阻力增加。薄层的粗糙度比在乙腈溶液中制备的薄层有明显的改善，仅相当于后者的 1/10。较低的反应速率和较高的扩散系数是制备光滑平整聚吡咯薄层的主要影响因素。为了克服超临界 CO_2 极性低的限制，Jikei 等[76]报道了在超临界 CO_2/H_2O 的乳液体系中制备导电聚合物薄层的新方法。用非离子表面活性剂 $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_{15}OH$ 乳化形成超临界 CO_2/H_2O 的乳液体系，在铂电极上制备出了聚吡咯薄层，其导电性能良好。另外，该薄层的微观结构比传统方法制备的薄层好（见图 5）。由于该反应体系受到的影响因素较多，如反应介质、电解质、反应压力和反应温度等，Jikei[77]在最近的工作中详细研究了不同单体在 CO_2/H_2O 的乳液中的聚合反应，其结果表明用水溶性单体在 CO_2/H_2O 体系中制备的聚合物比在本体水中制备的聚合物更加精细和规则，聚合物薄层的微细结构的形成可能源于 CO_2 的清洗作用。

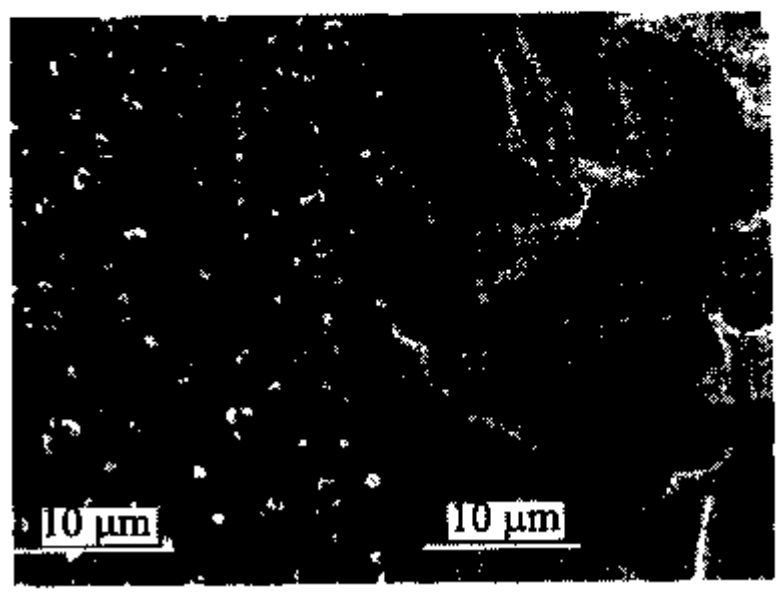


图 4　超临界 CO_2（左图）和乙腈体系（右图）中制备的聚吡咯薄层的 SEM 照片



图 5　聚吡咯的共聚焦扫描显微镜表面图像
（a）在 CO_2/H_2O 的乳液体系中制备；（b）在水中制备

3.4　非外界因素诱导聚合

非外界因素诱导聚合，这里是指在不加热、无光引发等外界条件下的聚合。本节主要介绍离子聚合、过渡金属的催化聚合和酶催化开环聚合。

3.4.1 离子聚合

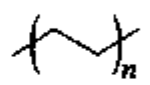
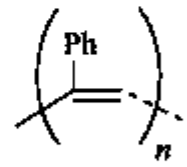
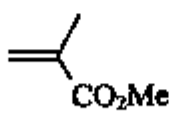
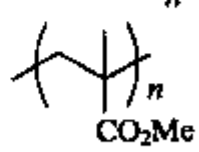
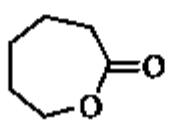
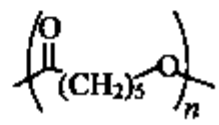
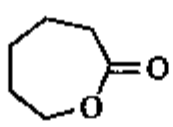
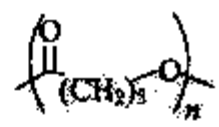
离子聚合是非常重要的聚合技术，可分为阳离子聚合和阴离子聚合。其中，在 CO_2 体系中对阳离子聚合的研究比较多。因为它可以对聚合物的相对分子质量及其分布、终端官能团、聚合物微观结构及反应性很好地控制，特别适合合成组成精确的嵌段共聚物的制备。在阳离子聚合中，由于碳正离子的活性高，副反应多，对溶剂和反应条件的要求都比较苛刻，因此进行阳离子聚合，溶剂的选择很重要，因为溶剂还能影响离子对的解离平衡，从而影响链转移反应，终止反应的活化能。超临界 CO_2 为非极性溶剂，并且其性质可由温度和压力进行调节，因而使人们对其中的阳离子聚合产生了浓厚兴趣。然而，由于 CO_2 的临界温度高于一般的阳离子聚合所需的温度范围（−70～−30℃），所以早期的研究工作多为在液体 CO_2 中的聚合。不过超临界 CO_2 条件下的阳离子聚合也可以进行，并且研究表明[78]，CO_2 对阳离子是惰性的，因此非常有利于其在阳离子聚合中的应用。Biddulph 等[79]报道了液体 CO_2 中 $AlBr_3$ 和 $TiCl_4$ 催化的异丁烯阳离子聚合。$AlBr_3$ 催化的聚合反应速度很快，产物摩尔质量为 5×10^5 g/mol，但由于催化剂被包埋而不能使反应进行完全。$TiCl_4$ 催化的聚合反应速度较慢，但能进行完全，产物摩尔质量较低，为 3×10^4 g/mol。后来，Kennedy 等[80,81]研究了 32.5℃、14 MPa 的 CO_2 中，5%～10% CH_3Cl 作共溶剂条件下，2-氯代-2，4，4-三甲基戊烷/$TiCl_4$/BCl_3 催化的异丁烯阳离子聚合，转化率为 40%～45%，摩尔质量为 1800～2400 g/mol。异丁基乙烯基醚在超临界 CO_2 中的阳离子聚合反应研究表明，在 34.5 MPa、40℃的 CO_2 中，以 $EtAlCl_2$ 作为引发剂引发的聚合反应，产率可达 87%，聚合物的摩尔质量达 1.5×10^5 g/mol，但分子质量分布较宽。温度高于 40℃时，由于向单体的链转移反应影响增大，所得聚合物的分子质量较低，分子质量分布则进一步变宽。25℃下，在嵌段共聚物 PFVE-*b*-PMVE 的稳定下，$TiCl_4$ 引发苯乙烯在 CO_2 中的分散聚合，得到粒径为 300 nm～1 μm 的粒子[82]。无机催化剂在超临界 CO_2 中的溶解度较小或不溶，研究具有可溶性配体的复合催化剂将是今后研究的重点。由于 CO_2 的弱路易斯酸性，一般不容易在其中进行阴离子聚合，但用叔丁醇钾、异丙氧基铝、异丙氧基钇、异丙氧基镧催化超临界 CO_2 中 ε-己内酯开环聚合，在其产物中却没有发现 CO_2 的插入。有关过渡金属及其配体催化剂在聚合物制备中的应用将在过渡金属催化聚合部分进行介绍。

3.4.2 过渡金属催化聚合

超临界 CO_2 中过渡金属催化聚合是一类重要的反应。根据催化剂是否溶入超临界 CO_2 中可将其分为均相催化和异相催化，Kendall 等[12]系统总结了有关

异相催化方面的研究工作。分别以钌和钼配合物为催化剂可在 CO_2 中进行降冰片烯的开环聚合反应。在 25～45℃、10 MPa 条件下，Ru 催化剂不溶于 CO_2，Mo 催化剂微溶于 CO_2，但二者都可以催化降冰片烯的开环聚合反应，得到沉淀产物，产率可达 94%，产物摩尔质量在 10^5～10^6 g/mol 范围内。Ru 催化的产物中双键反式异构体占 25%，并且与 CO_2 密度关系不大；CO_2 密度却影响 Mo 催化的产物中反式异构体的比例，如密度为 0.57 g/mL 时产物中反式异构体的比例为 66%，而密度为 0.72 g/mL 时该比例为 82%。在超临界条件下，过渡金属能够催化 CO_2 与环氧化合物共聚生成聚碳酸酯。用离子型 Pd 配合物（阴离子为 $BArF^-$）作为催化剂，己烯和乙烯可以在超临界 CO_2 中共聚[83]；用铑的配合物进行催化，可以实现苯乙炔在 CO_2 中的聚合；用含锡的化合物 $SnBu_2(OMe)_2$ 可引发 ε-己内酯在超临界 CO_2 中的配位-插入聚合[84]；用含有氟配体的 Ni 配合物作为催化剂，在超临界 CO_2 中可以进行乙烯和 CO 的交替共聚[85]。Jessop 给出了比较系统的介绍[86]，如表 1 所示。

表 1 超临界 CO_2 中过渡金属催化聚合反应

单体	聚合物	催化剂	文献
$H_2C=CH_2$		Pd金属有机催化剂	[87]
$PhC\equiv CH$		Rh金属有机催化剂	[88],[90]
		Co(tpfpp)	[91]
		$Sn(O_2CCHEtBu)_2$	[92]
		$SnBu_2(OMe)_2$	[84]
$CH_2=CH_2$	聚乙烯	Pd金属有机催化剂	[83],[93]
降冰片烯	聚降冰片烯	$[Ru(H_2O)_6](OTs)_2$	[94],[95]
降冰片烯	聚降冰片烯	$Ru(=CHPh)Cl_2(PCy_3)_2$	[96],[97]

最近，Price 等[98]研究了乙烯在 CO_2 中的聚合反应，利用过渡金属配合物（Fe，Co，Ni，Cu 与甲基铝氧烷）作为催化剂，乙烯和 CO_2 的摩尔分数为 29.7%，在室温条件下进行反应。研究结果表明，CO_2 并不参与聚合反应。Bastero 等[99]研究了不同配体的镍催化剂[Ni{kappa(2)-*N*,*O*-6-C(H)=NAr-2,

$4R'_2C_6H_2O\}(Me)(pyridine)]$(a: Ar=2,6-$\{4$-$(F_{17}C_8)C_6H_4\}_2C_6H_3$, R′=I; b: Ar=2,6-$\{4$-$(F_3C)C_6H_4\}_2C_6H_3$, R′=I; c: Ar=2,6-$\{3,5$-$(F_3C)_2C_6H_3\}_2C_6H_3$, R′=3,5-$(F_3C)_2C_6H_3$; d: Ar=2,6-$\{4$-$(F_{17}C_8)C_6H_4\}_2C_6H_3$, R′=3,5-$(F_3C)_2C_6H_3$; e: Ar=2,6-$\{3,5$-$(F_3C)_2C_6H_3\}_2$-$C_6H_3$, R′=I)的性能，发现 a 和 c 为催化剂配体时可溶于 CO_2 中，催化乙烯聚合的产率最高。Gimenez-Pedros 等[100]研究了以阳离子钯和联吡啶及邻二氮杂菲为配体的 CO 叔丁基苯乙烯的共聚反应，合成的聚合物相对分子质量分布较窄（M_w=56 000～87 000）。随着对 CO_2 体系中催化剂研究的不断深入，过渡金属催化剂的聚合反应越来越受到研究者的关注。

3.4.3 酶开环聚合

在有机合成领域，用酶作催化剂合成有机化合物从 20 世纪 30 年代已经开始。但该领域真正的发展始于 20 世纪 80 年代[101,102]。经过近些年的发展，由于其所具有的高的选择性、温和的反应条件、固有的生物适应性等优点，酶催化聚合反应已经成为制备聚合物的一种重要的方法[103,104]。与对环境污染的含金属催化剂相比，酶催化剂更具有吸引力[105]。目前，酶催化聚合反应多用于传统方法不容易制备的反应中，如手性聚合物、聚酯等[106～108]。

超临界 CO_2 中的酶催化聚合反应可以通过控制超临界流体的性质来控制酶催化反应。生物催化剂在超临界流体中的应用已经有多篇综述[109～111]。酶催化聚合以及与传统方法相结合也有报道[112]。最近，Loeker 等[113]用 Novozym-435 作为催化剂在超临界 CO_2 中进行了 ε-己内酯酶催化聚合的研究，如图 6 所示。ε-己内酯单体溶解在含有酶催化剂的超临界 CO_2 体系中，在反应过程中 PCL 沉淀出来，但由于 CO_2 的高扩散性，仍然能使反应进行下去。在 10.3 MPa 和 35℃的条件下反应 24h，可以达到较好的聚合度和单体转化率，酶表现出较高的活性。Thurecht 等[114]以 Novozym-435 为催化剂，研究了在超临界 CO_2 中的酶催化聚合反应动力学，发现该反应在单体转化率为 80%时仍近似符合一级动力学反应。另外，超临界 CO_2 的另一个优点是整个过程都可以用 CO_2 处理。例如，未反应的单体和低聚物与聚合物的分离等。因此，PCL 可以在超临界 CO_2 中用一锅法和半连续法进行合成。

酶催化聚合可以和化学聚合在同一体系中反应，实现二者的有效结合。Duxbury 等[115]将酶催化聚合和自由基聚合结合起来，研究了在超临界 CO_2 中用一锅法合成嵌段共聚物。ε-己内酯的酶聚合和 MMA 的自由基聚合在同一体系中进行，一步法合成了 PCL-*b*-PMMA（图 7），研究结果证明了二者之间具有协同作用。他们进一步研究了不同条件下该体系中两种聚合反应之间的关系[116]。在 11.7 MPa 和 35℃条件下，调节 Cu^IBr/bipy 和 Novozym-435 的比例，ε-己内酯和 FOMA 反应得到的产物多数是均聚物 PCL 和 PFOMA[117]。Villarroya 等[118]直

接用一步法合成了聚甲基丙烯酸甲酯接枝聚己酸内酯的聚合物。另外，可逆加成断裂链转移自由基聚合（RAFT）也可以和酶催化聚合相结合。Thurecht 等用酶开环聚合和 RAFT 技术制备了嵌段高聚物[119]。超临界 CO_2 中酶开环聚合和其他技术相结合在很大程度上扩展了其应用范围，为聚合物材料功能化以及嵌段共聚物的合成等提供了新的途径。

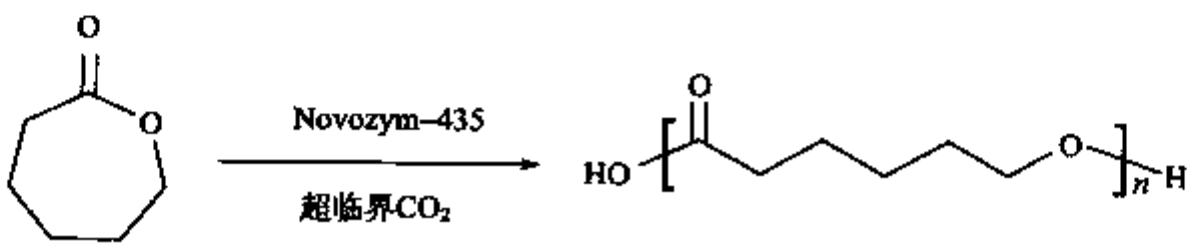


图 6　超临界 CO_2 中 ε-己内酯的 Novozym-435 酶催化的开环聚合反应

反应条件：5 mL ε-己内酯，0.5 g Novozym-435 在 35℃和 103 bar（1bar=10^5Pa，下同）条件下反应 24h

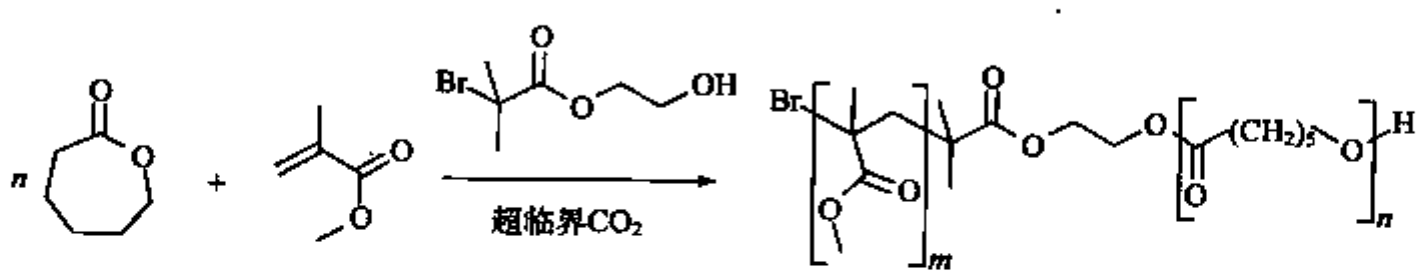


图 7　超临界 CO_2 体系中 ε-己内酯酶聚合和 MMA 的自由基聚合同时进行的反应

反应条件：0.4 g Novozym-435，5 mL ε-己内酯，3 mL MMA，33 μL 引发剂，32 mg Cu^IBr，70 mg bpy，在 35℃和 103 bar 条件下反应 20h

3.5　其他聚合

除了上述的聚合反应外，在超临界 CO_2 中还可以进行其他聚合反应，如溶胶-凝胶聚合[120]、氧化偶合[121,122]等。在超临界 CO_2 中，利用聚合法制备聚合物/无机物复合材料是利用超临界流体技术制备功能材料的一个趋势，如聚合物/碳纳米管复合材料的制备等。Wang 等[123]利用超临界 CO_2 技术将聚甲基乙烯基醚共聚马来酸包裹在多壁碳纳米管上，形成了表面绝缘中心导电的功能纳米材料。Steinmetz[124]在纳米碳管内部实现了导电聚合物的制备。Yue 等[125]在超临界 CO_2 中实现了聚合物修饰的功能化碳纳米管。Lock 等[126]在碳纳米管内和其外壁覆盖了聚合物，并成功地利用超临界流体中的聚合反应实现了碳纳米管的阵列化（图 8）。

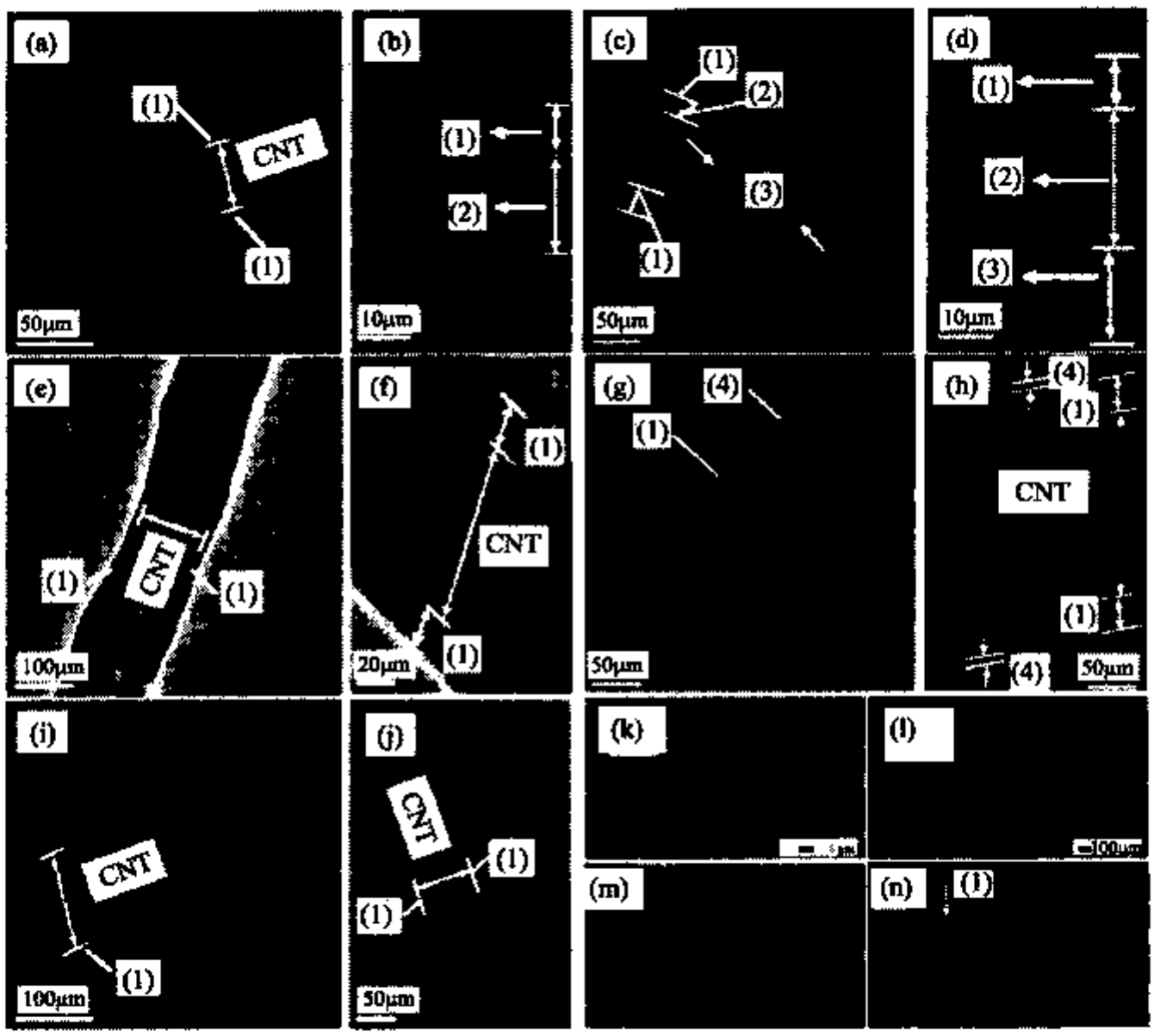


图 8　聚合物包裹、封装和阵列化 CNTs 电镜照片

(a) 和 (b) 是聚苯乙烯覆盖在火焰法制备的 CNTs 表面；(c) 和 (d) 聚苯乙烯覆盖并封装在实验室制备的 CNTs 中；(e) 和 (f) 聚苯乙烯封装并单层覆盖的 CNTs（公司购买）；(g) 和 (h) 聚苯胺覆盖在 (e) 和 (f) 上；(i) 和 (j) 超临界条件下制备的聚苯乙烯/CNTs 复合物；(k)、(l)、(m) 和 (n) 阵列化的 CNTs。号码表示：(1) 聚苯乙烯涂层；(2) CNT 壁；(3) 封装的聚苯乙烯；(4) 聚苯胺涂层

4. 结论与展望

综上所述，在超临界 CO_2 中可进行多种聚合反应，并且其产物的相对分子质量、相对分子质量分布等可以用温度和压力进行调控。CO_2 中的聚合反应具有广泛的应用前景。随着研究的不断深入，电化学法、光化学、酶催化聚合以及和传统方法的结合已经成为聚合反应研究的热点。超临界 CO_2 聚合与其他领域的交叉也是重要的发展趋势。用超临界 CO_2 对聚合物进行功能化、制备聚合物/聚合物、聚合物/无机物功能复合材料也是重要的发展趋势。充分发挥超临界

CO_2 的特性，可以制备一些传统方法难以或无法制备的特殊功能材料，为新型聚合物材料制备提供了广阔的发展空间。另外，超临界 CO_2 为绿色介质，它的广泛应用将产生重要的环境效益和社会效益。

参 考 文 献

[1] Shine A D. Polymers and supercritical fluids. In: Physical Properties of Polymers Handbook, Part Ⅲ. New York: Springer, 2007: 319～338

[2] Lucien F P, Foster N R. Solubilities of solid mixtures in supercritical carbon dioxide: a review. J Supercrit Fliuds, 2000, 17: 111～134

[3] Nalawade S P, Picchioni F, Janssen L P B M. Supercritical carbon dioxide as a green solvent for processing polymer melts: Processing aspects and applications. Prog Polym Sci, 2006, 31: 19～43

[4] Doolittle A K. Studies in Newtonian Flow. Ⅱ. The dependence of the viscosity of liquids on free-space. J Appl Phys, 1951, 22: 1471～1475

[5] Doolittle A K. Studies in Newtonian Flow. Ⅰ. The dependence of the viscosity of liquids on temperature. J Appl Phys, 1951, 22: 1031～1035

[6] Sato Y, Takikawa T, Takishima S, Masuoka H. Solubility and diffusion coefficient of carbon dioxide in poly (vinyl acetate) and polystyrene. J. Supercrit Fluids, 2001, 19: 187～198

[7] Sato Y, Fujiwara K, Takikawa T, Sumarno, Takishima S, Masuoka H. Solubilities and diffusion coefficients of carbon dioxide and nitrogen in polypropylene, high-density polyethylene, and polystyrene under high pressures and temperatures. Fluid Phase Equilib, 1999, 162: 261～276

[8] Berens A R, Huvard G S, Korsmeyer R W, Kung F W. Application of compressed carbon dioxide in the incorporation of additives into polymers. J Appl Polym Sci, 1992, 46: 231～242

[9] Chapman B R, Gochanour C R, Paulaitis M E. CO_2-Enhanced Diffusion of Azobenzene in Glassy Polystyrene. Macromolecules, 1996, 29: 5635～5649

[10] Gupta R R, RamachandraRao V S, Watkins J J. Measurement of probe diffusion in CO_2-swollen polystyrene using *in situ* fluorescence nonradiative energy transfer. Macromolecules, 2003, 36: 1295～1303

[11] DeSimone J M, Guan Z, Elabernd C S. Synthesis of fluoropolymer in supercritical cabon dioxide. Science, 1992, 257: 945～947

[12] Kendall J L, Canelas D A, Young J L, DeSimone J M. Polymerizations in supercritical carbon dioxide. Chem Rev, 1999, 99: 543～563

[13] Cooper A I. Polymer synthesis and processing using supercritical carbon dioxide. J Mater Chem, 2000, 10: 207～234

[14] Wood C D, Cooper A I, DeSimone J M. Green synthesis of polymers using supercritical carbon dioxide. Curr Opin Solid State Mater, 2004, 8: 325～331

[15] Wells S L, DeSimone J. CO_2 technology platform: An important tool for environmental problem solving, angew. Chem Int Ed, 2001, 40: 518～527

[16] Beckman E J. Supercritical and near-critical CO_2 in green chemical synthesis and processing. J Supercritical Fluids, 2004, 28: 121～191

[17] Consani K A, Smith R D. Observations on the solubility of surfactants and related molecules in carbon dioxide at 50℃. J Supercrit Fluids, 1990, 3: 51～65

[18] DeSimone J M, Maury E E, Menceloglu, Y Z, McClain J B, Romack T R, Combes J R. Dispersion polymerizations in supercritical carbon-dioxide. Science, 1994, 265: 356～359

[19] Canelas D A, Betts D E, DeSimone J M. Dispersion polymerization of styrene in supercritical carbon dioxide: Importance of effective surfactants. Macromolecules, 1996, 29: 2818～2821

[20] Canelas D A, DeSimone J M. Dispersion polymerizations of styrene in carbon dioxide stabilized with poly (styrene-*b*-dimethyl-siloxane). Macromolecules, 1997, 30: 5673～5682

[21] Woods H M, Nouvel C, Licence P et al. Dispersion polymerization of methyl methacrylate in supercritical carbon dioxide: An investigation into stabilizer anchor group. Macromolecules, 2005, 38: 3271～3282

[22] Tai H, Wang W, Martin R, Liu J, Lester E, Licence P, Woods H M, Howdle S M. Polymerization of vinylidene fluoride in supercritical carbon dioxide: Effects of poly (dimethylsiloxane) macromonomer on molecular weight and morphology of poly (vinylidene fluoride). Macromolecules, 2005, 38: 355～363

[23] Galia A, Giaconia A, Scialdone O, Apostolo M, Filardo G. Polymerization of vinylidene fluoride with perfluoropolyether surfactants in supercritical carbon dioxide as a dispersing medium. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2006, 44: 2406～2418

[24] Mueller P A, Storti G, Morbidelli M, Costa I, Galia A, Scialdone O, Filardo G. Dispersion polymerization of vinylidene fluoride in supercritical carbon dioxide. Macromolecules, 2006, 39, 6483～6488

[25] Mueller P A, Storti G, Morbidelli M, Apostolo M, Martin R. Modeling of vinylidene fluoride heterogeneous polymerization in supercritical carbon dioxide. Macromolecules, 2005, 38, 7150～7163

[26] McHale R, Aldabbagh F, Zetterlund P B, Minami H, Okubo M. Nitroxide-mediated radical dispersion polymerization of styrene in supercritical carbon dioxide using a poly (dimethylsiloxane-*b*-methyl methacrylate) stabilizer. Macromolecules, 2006, 39: 6853～6860

[27] Adamsky F A, Beckman E J. Free Radical Polymerization for narrow polydispersity resins: Electron spin resonance studies of the kinetics and mechanism. macromolecules, 1994, 27: 5238～5240

[28] Singley E J. Development of fluoroether amphiphiles and their applications in heterogeneous polymerizations in supercritical carbon dioxide, PhD thesis. University of Pittsburgh, 1997

[29] Beckman E J. Inverse emulsion polymerization in carbon dioxide. In: supercritical carbon dioxide. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006: 139～156

[30] Lee C T, Ryoo W, Smith P G, Arellano J, Mitchell D R, Lagow R J, Webber S E, Johnston K P. Carbon dioxide-in-water microemulsions. J Am Chem Soc, 2003, 125: 3181～3189

[31] Butler R, Davies C M, Cooper A I. Emulsion templating using high internal phase supercritical fluid emulsions. Adv Mater, 2001, 13: 1459～1463

[32] Butler R, Hopkinson I, Cooper A I. Synthesis of porous emulsion-templated polymers using high internal phase CO_2-in-water emulsions. J Am Chem Soc, 2003, 125: 14473～14481

[33] Tan B, Lee J Y, Cooper A I. Synthesis of emulsion-templated poly (acrylamide) using CO_2-in-water emulsions and poly (vinyl acetate)-based block copolymer surfactants. Macromolecules, 2007, 40: 1945～1954

[34] Palocci C, Barbetta A, La Grotta A, Dentini M. Porous biomaterials obtained using supercritical CO_2-water emulsions. Langmuir, 2007, 23: 8243～8251

[35] Liu J H, Cheng S Q, Zhang S Q, Feng X Y, Fu X G, Han B X. Reverse micelles in carbon dioxide with ionic liquid domains. Angew Chem Int Ed, 2007, 46: 3313～3315

[36] Guan Z, Elsbernd C S, DeSimone J M. Homogeneous free-radical polymerizations of fluorinated monomers in supercritical carbon-dioxide. Polym Prep (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.), 1992, 33: 329～330

[37] Guan Z, Combes J R, Elsbernd C S, DeSimone J M. Synthesis of fluoropolymers in supercritical carbon-dioxide. Polym Prep (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.), 1993, 34: 447～448

[38] Ryan J, Erkey C, Shaw M. Kinetics of polymerization of 1*H*, 1*H*, 5*H*-octafluoropentyl acrylate in supercritical carbon dioxide. Polym Prep, 1997, 38, 428～429

[39] Shiho H, DeSimone J M. Preparation of silicone-graft copolymers by homogeneous radical copolymerization in supercritical carbon dioxide. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2000, 38: 1139～1145

[40] Beuermann S, Buback M, Isemer C, Wahl A. Homogeneous free-radical polymerization of styrene in supercritical CO_2. Macromol. Rapid Commun, 1999, 20: 26～32

[41] Odell P G, Hamer G K. The "living" stable free radical polymerization—the acrylate conundrum. Polym Prepr, 1997, 38: 470～471

[42] Burke A L C, Givens R D, Jikei M, DeSimone J M. Use of CO_2 in step-growth polymerizations: from plasticized polymer melts to solid state polymerizations. Polym Prepr, 1997, 38: 387～389

[43] Givens R D, Jikei M, DeSimone J M. Synthesis of polyamides and polycarbonates using supercritical CO_2. Polym Prepr, 1997, 38: 468～469

[44] Burke A L C, Maier G, DeSimone J M. Synthesis of polyesters in supercritical carbon dioxide. Polym Mater Sci Eng, 1996, 74: 248～249

[45] Berens A R, Huvard G S, Korsmeyer R W. US P. 4820752, 1986

[46] Watkins J J, McCarthy T J. Polymerization in supercritical fluid-swollen polymers: a new. route to polymer blends. Macromolecules, 1994, 27: 4845～4847

[47] Watkins J J, McCarthy T J. Polymerization of styrene in supercritical CO_2-swollen poly (chlorotrifluoroethylene). Macromolecules, 1995, 28: 4067～4074

[48] Hayes H J, McCarthy T J. Maleation of poly (4-methyl-1-pentene) using supercritical carbon dioxide. Macromolecules, 1998, 31: 4813～4819

[49] Arora K A, Lesser A J, McCarthy T J. Synthesis, characterization, and expansion of poly (tetrafluoroethylene-*co*-hexafluoro- propylene) /polystyrene blends processed in supercritical carbon dioxide. Macromolecules, 1999, 32, 2562～2568

[50] Rajagopalan P, McCarthy T J. Two-step surface modification of chemically resistant polymers: Blend formation and subsequent chemistry. Macromolecules, 1998, 31: 4791～4797

[51] Muth O, Hirth T, Vogel H. Polymer modification by supercritical impregnation. J Supercrit Fluids, 2000, 17: 65～72

[52] Kung E, Lesser A J, McCarthy T J. Composites prepared by the anionic polymerization of ethyl 2-cyanoacrylate within supercritical carbon dioxide-swollen poly (tetrafluoroethylene-*co*-hexafluoropropylene). Macromolecules, 2000, 33: 8192～8199

[53] Li D, Han B X, Liu Z M, Zhao D L. Phase behavior of supercritical CO_2/styrene/poly (ethylene terephthlate) (PET) system and preparation of polystyrene/PET composites. Polym, 2001, 42: 2331～2337

[54] Li, D, Han B X. Impregnation of polyethylene (PE) with styrene using supercritical CO_2 as the swelling agent and preparation of PE/polystyrene composites. Ind Eng Chem Res, 2000, 39: 4506～4509

[55] Busby A J, Zhang J X, Roberts C J et al. Novel nanostructured polymeric composites of polycaprolactone and ultra high molecular weight polyethylene via a supercritical-fluid route. Adv Mater, 2005, 17: 364～367

[56] Spadaro G., De Gregorio R, Galia A, Valenza A, Filardo G. Gamma radiation induced maleation of polypropylene using supercritical CO_2: preliminary results. Polymer, 2000, 41: 3491～3494

[57] Li D, Han B X, Liu Z M. Grafting of 2-hydroxyethyl methacrylate onto isotactic poly (propylene) using supercritical CO_2 as a solvent and swelling agent. Macromol Chem Phys, 2001, 202: 2187～2194

[58] Liu Z M, Song L P, Dai X H et al. Grafting of methyl methylacrylate onto isotactic polypropylene film using supercritical CO_2 as a swelling agent. Polymer, 2002, 43: 1183～1188

[59] Dong Z X, Liu Z M, Han B X, He J. Modification of isotactic polypropylene film by grafting of acrylic acid using supercritical CO_2 as a swelling agent. J Mater Chem, 2002, 12: 3565～3569

[60] Sun D H, Wang B, He J, Zhang R, Liu Z M, Han B X, Huang Y. Grafting of polypropylene with *N*-cyclohexylmaleimide and styrene simultaneously using supercritical CO_2. Polymer, 2004, 45: 3805～3810

[61] Galia A, De Gregorio R, Spadaro G et al. Grafting of maleic anhydride onto isotactic polypropylene in the presence of supercritical carbon dioxide as a solvent and swelling fluid. Macromolecule, 2004, 37: 4580～4589

[62] Kunita MH, Rinaldi AW, Girotto EM et al. Grafting of glycidyl methacrylate onto polypropylene using supercritical carbon dioxide. Euro Polym J, 2005, 41: 2176～2182

[63] Hou Z Z, Xu Q, Peng Q et al. Different factors in the supercritical CO_2-assisted grafting of poly (acrylic acid) to polypropylene. J Appl Polym Sci, 2006, 100: 4280～4285

[64] Cao L Q, Chen L P, Chen X J et al. Synthesis of smart core-shell polymer in supercritical carbon dioxide Polymer. 2006, 47: 4588～4595

[65] DeSimone J M. Method of making fluoropolymers. US P. 549690, 1996

[66] Quadir M A, DeSimone J M, van Herk A M, German A L. Pulsed-laser polymerization of methyl methacrylate in liquid and supercritical carbon dioxide. Macromolecules, 1998, 31: 6481～6485

[67] Beuermann S, Buback M, Kuchta F D, Schmaltz C. Determination of free-radical propagation rate coefficients for methyl methacrylate and butyl acrylate homopolymerizations in fluid CO_2. Macromol Chem Phys, 1998, 199: 1209～1216

[68] Beuermann S, Buback M, Schmaltz C. Pressure and temperature dependence of butyl acrylate propagation rate coefficients in fluid CO_2. Macromolecules, 1998, 31: 8069～8074

[69] Beuermann S, Buback M, Schmaltz C. Termination rate coefficients of butyl acrylate free-radical homopolymerization in supercritical CO_2 and in bulk. Ind Eng Chem Res, 1999, 38: 3338～3344

[70] Buback M, Egorov M, Feldermann A. Chain-length dependence of termination rate coefficients in acrylate and methacrylate homopolymerizations investigated via the SP-PLP technique. Macromolecules, 2004, 37: 1768～1776

[71] Forbes M D E, Yashiro H. Initiator addition to methyl methacrylate studied in liquid and supercriti-

cal carbon dioxide. Macromolecules, 2007, 40: 1460～1465

[72] Owens J L, Anseth K S, Randolph T W. Compressed antisolvent precipitation and photopolymerization to form highly cross-linked polymer particles. Macromolecules, 2002; 35: 4289～4296

[73] Owens J L, Anseth K S, Randolph T W. Mechanism of microparticle formation in the compressed antisolvent precipitation and photopolymerization (CAPP) process. Langmuir, 2003, 19: 3926～3934

[74] Anderson P E, Badlani R N, Mayer J, Mabrouk P A. Electrochemical synthesis and characterization of conducting polymers in supercritical carbon dioxide. J Am Chem Soc, 2002, 124: 10284～10285

[75] Yan H, Sato T, Komago D, Yamaguchi A, Oyaizu K Yuasa M et al. Electrochemical synthesis of a polypyrrole thin film with supercritical carbon dioxide as a solvent. langmuir, 2005, 21: 12303～12308

[76] Jikei M, Saitoh S, Yasuda H, Itoh H, Sone M, Kakimoto M et al. Electrochemical polymerization of pyrrole in supercritical carbon dioxide-in-water emulsion. Polymer, 2006, 47: 1547～1554

[77] Jikei M, Yasuda H, Itoh H. Electrochemical polymerization of water-soluble and insoluble monomers in supercritical carbon dioxide-in-water emulsion. Polymer, 2007, 48: 2843～2852

[78] Yokota H, Kondo M, Kagiya T, Fukui K. A Cationic polymerization of formaldehyde in liquid carbon dioxide. Bull Chem Soc Jpn, 1969, 42: 1412～1416

[79] Biddulph R, Plesch P. The low-temperature polymerisation of isobutene. Part IV. Exploratory experiments. J Chem Soc, 1960: 3913～3920

[80] Pernecker T, Kennedy J P. Carbocationic polymerization in supercritical CO_2. Polymer Bull, 1994, 33: 13～19

[81] Deak G, Pernecker T, Kennedy J P. The Ceiling temperature of and the effect of temperature on the polymerization of isobutylene. Polymer Bull, 1994, 33: 259～261

[82] Clark M R, Kendall J L, DeSinone J M. Cationic dispersion polymerizations in liquid carbon dioxide. Macromolecules, 1997, 30: 6011～6014

[83] de Vries T J, Duchatear R, Vorstman M A G, Keurentjes J T F. Polymerisation of olefins catalysed by a palladium complex in supercritical carbon dioxide. Chem Communm, 2000: 263～264

[84] Stassin F, Halleux O, Jérôme R. Ring-opening polymerization of caprolactone in supercritical carbon dioxide. Macromolecules, 2001, 34: 775～781

[85] Klaui W, Bongards J, Reiss G J. Novel Nickel (Ⅱ) Complexes for the catalytic copolymerization of ethylene and carbon monoxide; polyketone synthesis in supercritical carbon dioxide. Angew Chem Int Ed, 2000, 39: 3894～3896

[86] Jessop P G. Homogeneous catalysis using supercritical fluids: Recent trends and systems studied. J Supercrit Fluid, 2006, 38: 211～231

[87] de Vries T J, Kemmere M F, Keurentjes J T F. Characterization of polyethylenes produced in supercritical carbon dioxide by a late-transition-metal catalyst. Macromolecules, 2004, 37: 4241～4246

[88] Hori H, Six C, Leitner W. Rhodium-catalyzed phenylacetylene polymerization in compressed carbon dioxide. Macromolecules, 1999, 32: 3178～3182

[89] Hori H, Six C, Leitner W. Preparation of poly (phenylacetylene) using supercritical or liquid carbon dioxide. Kobunshi Ronbunshu, 2001, 58: 489～494

[90] Hori H, Six C, Leitner W. Microstructure and morphology of polyphenylacetylene prepared in compressed carbon dioxide. Appl Organomet Chem, 2001, 15: 145～147

[91] Mang S A, Dokolas P, Holmes A B. Controlled polymerization of methyl methacrylate with porphinatocobalt (Ⅱ) catalysts in supercritical carbon dioxide. Org Lett, 1999, 1: 125～127

[92] Bratton D, Brown M, Howdle S M. Tin (Ⅱ) ethyl hexanoate catalyzed precipitation polymerization of ε-caprolactone in supercritical carbon dioxide. Macromolecules, 2005, 38: 1190～1195

[93] Kemmere M, de Vries T, Vorstman M, Keurentjes J. A novel process for the catalytic polymerization of olefins in supercritical carbon dioxide. Chem Eng Sci, 2001, 56: 4197～4204

[94] Mistele C D, DeSimone J M, Thorp H H. Ring opening metathesis polymerizations in carbon dioxide. J Macromol Sci: Pure Appl Chem A, 1996, 33: 953～960

[95] Hamilton J G, Rooney J J, DeSimone J M, Mistele C D. Stereochemistry of ring-opened metathesis polymers prepared in liquid carbon dioxide at high pressures using $Ru(H_2O)_6(Tos)_2$ as catalyst. Macromolecules, 1998, 31: 4387～4389

[96] Fürstner A, Ackermann L, Beck K, Hori H, Koch D, Langemann K, Liebl M, Six C, Leitner W Olefin metathesis in supercritical carbon dioxide. J Am Chem Soc, 2001, 123: 9000～9006

[97] Hu X, Blanda M T, Venumbaka S R, Cassidy P E. Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene in supercritical carbon dioxide using well-defined metal carbene catalysts. Polym Adv Technol, 2005, 16: 146～149

[98] Price C J, Reich B J E, Miller S A. Thermodynamic and kinetic considerations in the copolymerization of ethylene and carbon dioxide. Macromolecules, 2006, 39: 2751～2756

[99] Bastero A, Francio G, Leitner W et al. Catalytic ethylene polymerisation in carbon dioxide as a reaction medium with soluble nickel (Ⅱ) catalysts. Chem Eur J, 2006, 12: 6110～6116

[100] Gimenez-Pedros M, Tortosa-Estorach C, Bastero A et al. Alternating CO/tert-butylstyrene copolymerisation using soluble cationic palladium complexes in supercritical carbon dioxide. Green Chem, 2006, 8: 875～877

[101] Zacks A, Klibanov A M. Enzymatic catalysis in organic media at 100℃. Science, 1984, 224: 1249～1251

[102] Zacks A, Klibanov A M. Enzyme-catalyzed processes in organic solvents. Proc. Natl Acad Sci, USA, 1985, 82: 3192～3196

[103] Kobayashi S, Uyama H, Kimura S. Enzymatic polymerization. Chem. Rev., 2001, 101: 3793～3818

[104] Gross R A, Kumar A, Kalra B. Polymer synthesis by *in vitro* enzyme catalysis. Chem. Rev., 2001, 101: 2097～2124

[105] Schmid A, Dordick J S, Hauer B, Kiener A, Wubbolts M, Witholt B. Industrial biocatalysis today and tomorrow. Nature, 2001, 409: 258～268

[106] Hilker I, Rabani G, Verzijl G K M, Palmans A R A, Heise A. Chiral polyesters by dynamic kinetic resolution polymerization. Angew Chem Int Ed, 2006, 45: 2130～2132

[107] van Buijtenen J, van As B A C, Meuldijk J, Palmans A R A, Vekemans J A F M, Hulshof L A, Meijer E W. Chiral polymers by iterative tandem catalysis. Chem Commun, 2006, 30: 3169～3171

[108] Kumar A, Kalra B, Dekhteman A, Gross R A. Efficient ring-opening polymerization and copolymerization of -caprolactone and ω-pentadecalactone catalyzed by Candida antartica lipase B. Macromolecules, 2000, 33: 6303～6309

[109] Mesiano A J, Beckman E J, Russell A J. Supercritical biocatalysis. Chem Rev, 1999, 99:

623～634

[110] Knez Z, Habulin M, Primozic M. Enzymatic reactions in dense gases. Biochem Eng J, 2005, 27: 120～126

[111] Matsuda T, Harada T, Nakamura K. Biocatalysis in supercritical CO_2. Curr Org Chem; 2005, 9: 299～315

[112] Mesiano A J, Beckman E J, Russell A J. Supercritical biocatalysis. Chem Rev, 1999, 99: 623～634

[113] Loeker F C, Duxbury C J, Kumar R, Gao W, Gross R A, Howdle S M. Enzyme-catalyzed ring-opening polymerization of ε-caprolactone in supercritical carbon dioxide. Macromolecules, 2004, 37: 2450～2453

[114] Thurecht K, Heise A, de Geus M, Villarroya S, Zhou J, Wyatt M F, Howdle S. M, Kinetics of enzymatic ring-opening polymerization of ε-caprolactone in supercritical carbon dioxide. Macromolecules, 2006, 39: 7967～7972

[115] Duxbury C J, Wang W, de Geus M, Heise A, Howdle S M. Can block copolymers be synthesized by a single-step chemoenzymatic route in supercritical carbon dioxide? J Am Chem Soc, 2005, 127: 2384～2385

[116] Zhou J, Villarroya S, Wang W, Wyatt M F, Duxbury C J, Thurecht K J, Howdle S M. One-step chemoenzymatic synthesis of poly (ε-caprolactone-block-methyl methacrylate) in supercritical CO_2. Macromolecules, 2006, 39: 5352～5358

[117] Villarroya S, Zhou J, Duxbury C J, Heise A, Howdle S M. Synthesis of semifluorinated block copolymers containing poly (ε-caprolactone) by the combination of ATRP and enzymatic ROP in sc-CO_2. Macromolecules, 2006, 39: 633～640

[118] Villarroya S, Zhou J, Thurecht K J, Howdle S M. Synthesis of graft copolymers by the combination of ATRP and enzymatic ROP in scCO_2. Macromolecules, 2006, 39: 9080～9086

[119] Thurecht K J, Gregory A M, Villarroya S, Zhou J, Heise A, Howdle S M. Simultaneous enzymatic ring opening polymerisation and RAFT-mediated polymerisation in supercritical CO_2. Chem Commun, 2006: 4383～4385

[120] Loy D A, Russick E M, Yamanaka S A, Baugher B M, Shea K. Hydrolysis and esterification in organically modified alkoxysilanes, a Si-29 NMR investigation of methyltrimethoxysilane. J Chem Mater 1997, 9: 2264～2268

[121] Kerton F M, Lawless G A, Armes S P J. First example of a conducting polymer synthesised in supercritical fluids. Mater Chem, 1997, 7: 1965～1966

[122] Kapellen K K, Mistele C D, DeSimone J M. Synthesis of poly (2, 6-dimethylphenylene oxide) in carbon dioxide. Macromolecules, 1996, 29: 495～496

[123] Wang J W, Khlobystov A N, Wang W X et al. Coating carbon nanotubes with polymer in supercritical carbon dioxide. Chem Commun, 2006: 1670～1672

[124] Steinmetz J, Kwon S et al. Lee H J, Abou-Hamad E, Almairac R, Goze-Bac C, Kim H, Park Y W. Polymerization of conducting polymers inside carbon nanotubes. Chem Phys Lett, 2006, 431: 139～144

[125] Yue B H, Wang Y B, Huang C Y, Pfeffer R, Iqbal Z. Polymeric nanocomposites of functionalized carbon nanotubes synthesized in supercritical CO_2. J Nanosci Nanotechno, 2007, 7: 994～1000

[126] Lock E H, Merchan-Merchan W, D'Arcy J, Saveliev A V, Kennedy L A. Coating of inner and outer carbon nanotube surfaces with polymers in supercritical CO_2. J Phys Chem C, 2007, 111: 13655～13658

基于生物分子的化学合成：从纳米结构构筑到有机分子反应

洪　敏　朱　进

（南京大学化学化工学院高分子科学与工程系　南京　210093）

1. 生物分子与纳米结构

随着现代科技的发展，人们充分认识到物质的性质和功能不仅是由构成系统的原子和分子所决定的，而且还取决于物质的几何尺寸和形状。在纳米量级内，物质的尺寸已经接近于原子大小，这时量子效应开始影响到物质的结构和性能，产生表面效应、体积效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应。

所谓纳米技术，是研究构建和发展具有规则的结构且尺寸为 0.1～100 nm 内的物质及其组分的科学。细胞中的许多分子组分，如蛋白质、DNA、RNA、核小体或核糖体，其结构大小都属于纳米量级；一些体积较大的生物分子，像微管或微丝，它们包含的某些成分的尺寸也都属于这个范围。下面我们就生物分子在纳米结构方面的发展做一个简要的综述。

1.1　纯 DNA 纳米结构

在纳米技术领域，DNA 已被认为是最令人感兴趣的分子之一。其主要吸引力就在于通过 Watson-Crick 互补中的氢键，能够包含或表达分子信息，在过去的十几年中，已不断地证实其分子结构和分子间作用力都可以通过这些相互作用进行构建[1]。一般人较为熟悉的 DNA 结构，是遵循固定碱基配对原则（即腺嘌呤 A 与胸腺嘧啶 T 配对，鸟嘌呤 G 与胞嘧啶 C 配对）的双股直链且在外观上呈螺旋状的 DNA 分子，这两股线状（linear）的分子链并没有任何的交点。但实际上，只要设计出适当的序列（sequences），即能以人工合成的方式生产出各种分枝状的 DNA 分子[2]，如双交叉分子（double-crossover，DX）[3]、双交叉-三角形分子（dX-triangle）[4]或 6-螺旋束状结构（6-helix bundle）[5]。这些图形通过黏末端（sticky end）的连接[6]，促使其自组装成周期性排列的二维或三维结构[7,8]。人们一般熟知的双股 DNA，其宽度约为 2nm，螺旋度为 10～10.6 bp（3.4～3.6nm），因此经人工合成的方式生产出的各种组合，所形成的结构大小也仍落在纳米的范围内。

如上所述，DNA 可以根据由特殊的顺序排列成对的特点，结合和辨别其他的 DNA 分子，因此把互相匹配的 DNA 末端放置在一起，分子之间会相互结合，在某些情况下还可能形成独特的结构单元，然后以此结构单元不断重复而形成具有周期性排列的分子结构[1,4,7~21]。例如，在 DNA 双交叉分子中，每个 DNA 分子大小约 16 nm，所形成的 DNA 序列中其垂直方向的重复单元为 4 nm，水平方向的重复单元是 32 nm，形成瓷砖排列的平面[8]。以原子力显微镜（AFM）观察，则可区分出以 32 nm 距离间隔的条纹结构，此条纹结构可通过使用不同的成分来进行控制。比如：将使用成分增加至四种，则其间隔转变为 64 nm。因此，未来可利用 DNA 的修饰技巧，制造出预期的条纹。同时，溶液中的双交叉分子通过 Holliday junctions 结构再彼此互相组合，又可形成 DNA 平行四边形的规则排列[10,21]，再经由预先设定的形态进行组合和排列，就会形成铁轨状（railroad-track）或平面结晶体（two-dimensional crystals）的结构[7,17]。

但上述的 DNA 纳米技术究竟有何用途呢？第一，这种具有中空的网状结构可形成类似晶体的物质[7]，再将某些分子固定于此类支柱状晶格中，然后可利用衍射分析（diffraction analysis）观察其结构。除此之外，相同的晶格排列也协助分子电子组分在纳米范围内的精密定位。第二，此纳米机械组分可以制成纳米尺寸的自动化机械，包括执行循环运动的纳米装置，如打开/关闭[22~25]、伸展/收缩[26~28]、可逆旋转[18,19,29]等；另外，还设计了 DNA 自动化钳子（DNA tweezer）[30]、单向 DNA 自动化驱动马达（unidirectional DNA walker motor）[31]，以及 DNA 非自动化双足行走装置（DNA biped walker device）[32]。最后，此类纳米技术更可为 DNA 计算[33]及一些物质组装提供一种基本的模型[1,7,9,10,13,14,34~36]。

以 DNA 作为机械的构想早在 20 世纪 80 年代就已被提出了。试想，既然 DNA 是一种有一定排列的分子，并且在生物体中能指挥蛋白质酶进行作用，那么它应该还可有其他的用途，如指挥分子构建。纽约大学的 Seeman 教授取平行四边形双交叉分子作为纳米机械装置（nanomechanical device）[18]，利用 DNA 的“B-Z 转变”，使其成为能够进行纳米级旋转运动的 DNA 马达[37,38]。此装置是由两条刚性 DNA 双交叉分子以及连接二者的含有 20 个核苷对的轴组成（图 1），当两条 DNA 双交叉分子处于轴的同侧时，称之为 B-DNA 结构；反之，当 DNA 双交叉分子的两个螺旋是处于相反的位置时，则称之为 Z-DNA 结构。这种转变可通过向溶液中加入高离子强度试剂，如 $Co(NH_3)_6Cl_3$ 产生，同时可利用在双交叉分子链螺旋端处结合荧光染剂，再利用荧光共振能量转移光谱来监控 B-DNA 至 Z-DNA 构形的改变，这种改变可造成一个旋转运动。

近来，Yan 等将研究又更推进一步，向单独的配对分子中连续加入 DNA“设置链（set strand）”与“燃料链（fuel strand）”[19~21,24~28]，通过控制转轴的转动来控制所连接的巨大结构。从长远来说，将这种理论应用于实践中还有很长

一段路要走，但也算是有了一些突破。

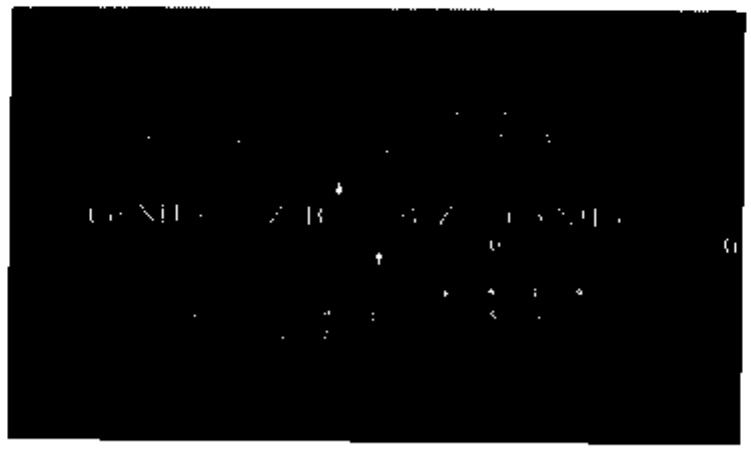


图 1 以 DNA 的“B-Z 转变”为基础的纳米机械装置图

1.2 生物分子组装纳米结构

对于具有一定的结构和功能的生物组分来说，如肌动蛋白丝、微管、核染质等，精确地识别其他物质以及自组装都是必须的。由于它们能够在纳米精度上互相作用，因此生物分子可以被看成是无机物质成核或自组装的很有潜力的构件。现在，某些已知的生物模板，像 DNA[11,39]、两性多肽[40]以及人造蛋白质[41]等，已被成功引入到超分子体系自下而上的生物模拟制备过程中。

1.2.1 DNA 组装纳米结构

由于 DNA 具有特定的分子识别性，又能够形成明确的二级、三级结构，而且其尺寸与纳米粒子大致相似，因此可以将其用于纳米粒子的组装；同时，其二级、三级结构常作为理想的组装纳米粒子的模板。迄今为止，已有许多课题组在这方面做了大量的工作。

最初，Mirkin 等利用 DNA 特定的分子识别性将修饰有寡核苷酸的金纳米粒子组装成各类网状结构[42,43]（图 2），随后又在玻璃表面得到 DNA 作为连接物的单层或多层金纳米粒子超分子结构[44]，并对这些 DNA 连接的金纳米粒子聚集体的光学[45]和电学[46]性质进行了研究，发现 DNA 连接物的长度和聚集体的大小（也就是金纳米粒子数）对其光学性质都有重要影响[45]。最近，他们又利用 DNA 的化学识别性创立了一种新方法，在水溶液中分离大小不同的金纳米粒子[47]。

由于蛋白质和某些蛋白质受体可以用寡核苷酸进行修饰，因此，Mirkin 课题组选用 13 nm 的金纳米粒子、连锁状亲和素、连接了生物素的 DNA 组装得到了与上述网状结构类似的纳米结构[48]（图 2）。

Seeman 等[39]利用预先固定在云母上的二维 DNA 脚台架为模板，再与结合

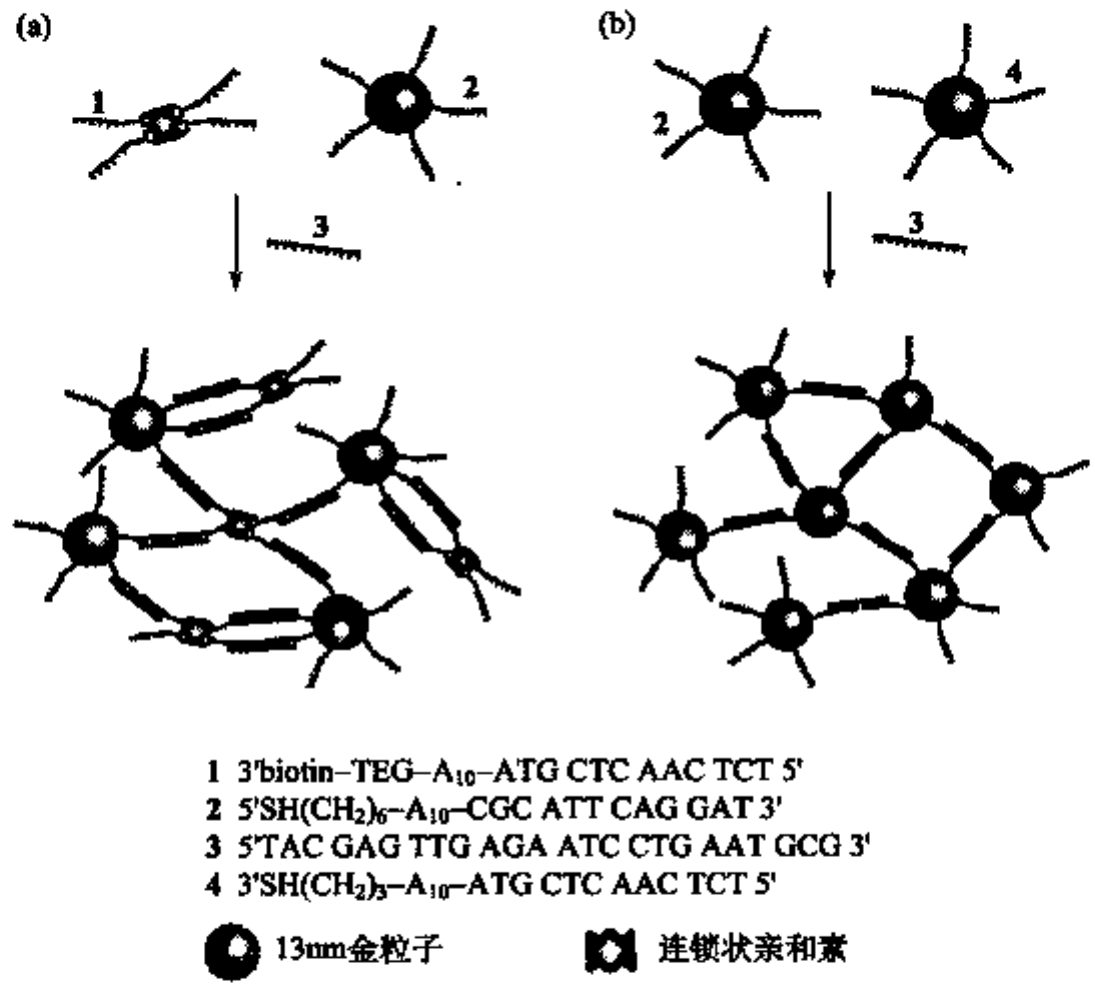


图 2　DNA 控制的金纳米粒子和连锁状亲和素的组装示意图

(a) Au-STV 组装；(b) Au-Au 组装

在金纳米粒子上的 $(dT)_{15}$ 发生 Watson-Crick 杂化，使这些直径为 6nm 的金纳米粒子自组装成规则的二维排列（图 3），两排之间的平均距离为 63nm，一排中并列的两个粒子之间相距 20nm 左右，而其中紧密排列的粒子之间的距离为 12nm。和以前报道的金属纳米粒子的组装相比[49]，该方法优化了 DNA 结晶的生长条件和组分的合成条件，而不再需要任何其他的实验手段，从而有利于将该技术延伸到更广泛的应用领域。此外，Alivisatos 利用分枝状的 DNA 脚台架定向组装了不连续的金纳米粒子分组[50]。

1999 年，Mirkin 等创立了一种“蘸笔型纳米平版印刷术”，它可以以确定的印刷方式将某种分子设置到金基质上[51,52]。利用该方法将 DNA 固定到金表面，得到 DNA 模板，然后将修饰有互补 DNA 的纳米粒子通过 DNA 匹配原则组装到模板上，生成了相应的纳米结构[53]。

Alivisatos 等[54~57]研究了单链 DNA 修饰过的金纳米晶体组装成的各类同型或混合型二聚体、三聚体，其中利用 Watson-Crick 碱基配对作用控制相应纳米粒子的空间排列（图 4）。他们还通过连接在金纳米粒子上的 DNA 杂化结合量子点（QD），得到含有不连续 QD/Au 的纳米结构[58]。另外，Mirkin 课题组在 DNA 修饰的 QD 和 Au 纳米粒子组装方面也进行了一定的研究，组成了含有纯

QD 或混合 Au/QD 的纳米结构[59]，这为发展更有效的纳米探针提供了一条新的途径。

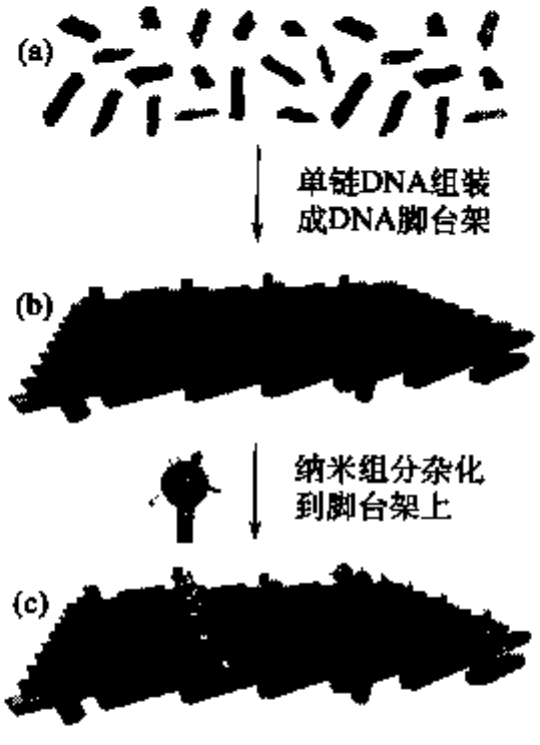


图 3　金纳米粒子二维排列的组装过程示意图

(a) 溶液中 21 个单链 DNA 首先组装成 DNA 脚台架；(b) 由双链 DNA 组成的 DNA 脚台架附着在云母表面（其中，左起第三列组装为开口的单链杂化点，而 DNA 的发夹构型是由左边第一列组装处进行延伸的）；(c) DNA 编码的金纳米粒子附着在 DNA 脚台架的开口杂化点上

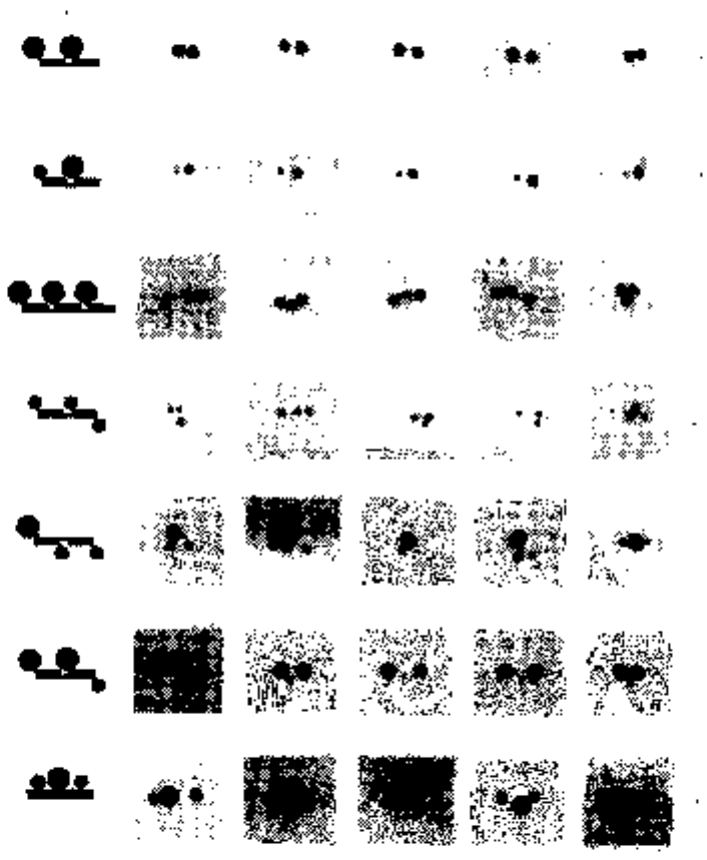


图 4　5nm 或 10nm 的金纳米粒子组装成的同型或混合型二聚体、三聚体的 TEM 图

Yan 等除了发展了 DNA 纳米结构为模板进行金纳米粒子的组装外[36]，还研究了以 DNA 纳米格子为模板蛋白质的周期性纳米排列[34,60]，并被用来检测蛋白质。研究证明，该方法具有高效率、高灵敏度等特点。

1.2.2 多肽组装纳米结构

一些从肽库中筛选的多肽对于某种无机化合物有特异性[61,62]，并且已成功用于室温下控制水溶液中无机纳米粒子的成核与生长[63,64]。由于丝状噬菌体（f1、fd、M13）的长度可以控制，而且还能够展示多肽，因此成为极好的生物构件。Belcher 课题组利用基因修饰的噬菌体 M13 为模板，促进各种无机纳米粒子成核，如 CoPt、PtFe 磁性纳米粒子[65,66]或 ZnS、CdS 纳米单晶[67]，而且还促使各类纳米粒子自组装成不同的纳米体系，像以基因修饰的 M13 噬菌体为模板，得到了 Au、ZnS、CdSe、ZnSe 纳米粒子排列、混合纳米粒子体系[68]，以及纳米丝、纳米环、具有磁性或半导性的纳米纤维[67~70]等。

近来，人们通过从展示在噬菌体或细菌上的氨基酸的随机排列筛选各种连接物，得到许多能够定向识别各类无机物的人工合成多肽适配体（peptide aptamer）。利用多肽对无机物特定的连接得到各类纳米结构，具体涉及金属[71~74]、半导体物质[75~81]、碳纳米管[82]、碳纳米角（nanohorn）[83,84]以及富勒烯[85]。

Matsui 等利用两性肽单体 Bis（*N*-R-amido-glycylglycine）-1，7-heptane dicarboxylate 自组装成肽纳米管（其直径处于 40～200nm）[86~88]，而在 Ni^{2+} 存在的条件下，这种两性肽又可以组装成肉眼可以看到的肽纳米管束[89]。利用某种外力，像微流、磁场、电场、Langmuir-Blodgett 技术等[89~95]，或者分子识别、氢键、疏水作用、电荷作用以及化学/生物间的相互作用等[96~104]，可以将纳米管固定在基质的特定区域内。例如，利用较强的硫醇与 Au 之间的化学作用，将包裹了硫醇化多肽的纳米管组装在金基质上[105]。同时，当改变反应条件时，如温度、pH 或溶剂，两性肽单体的组装可以由微球体转而组装成纳米管，或者二者的组合结构球体＋管子（像桥联或哑铃形）[106~108]。随后又研究了利用肽纳米管作为模板结合金属卟啉，生成了具有特殊化学或光学性质的金属卟啉纳米管[109]。

另外，Matsui 课题组还研究了两性肽单体在有机金盐存在的条件下自组装成肽纳米圆环，当以此为纳米反应堆时，在短期 UV 的照射下得到金纳米晶体，并可控制其尺寸（图 5）[110]。两性肽单体还可以组装成纳米纤维，由于该纳米纤维对于某些生物分子具有很强的亲和力，因此又可以结合像 DNA、蛋白质及其他多肽等生物分子，组成新的纳米纤维[109,111,112]。Matsui 利用结合了富含组氨酸多肽的纳米纤维作为模板，得到表面均匀覆盖了金纳米晶体的纳米纤维[112]。

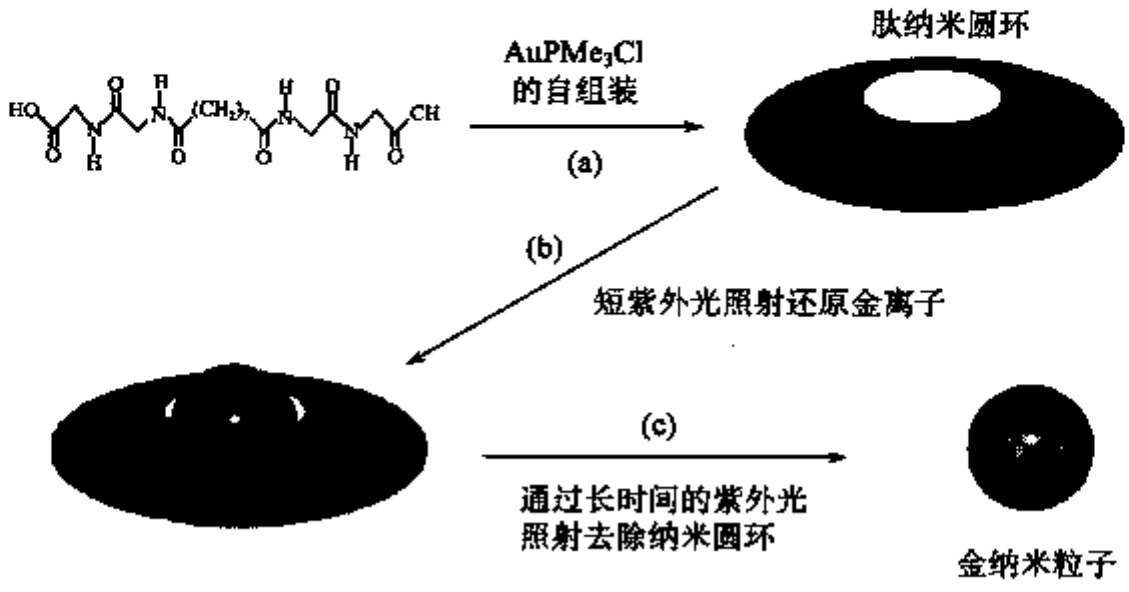


图 5　肽纳米圆环的自组装及作为纳米反应堆的示意图

1.3　生物分子催化纳米结构的生成

固态物质的尺寸、形状以及晶体结构对于其化学性质和物理性质都有着深刻的影响。例如，金属的光学性质和催化活性[113,114]、金属氧化物的磁矩[115]以及半导体的电子传输特性[116]等，都随着晶体的大小和表观形态等的不同而发生显著的变化。通过控制晶体生长的动力学可以改变其尺寸和形状。比如，通过调整单体的浓度和温度，或者向反应体系中加入某种小分子、表面活性剂以及聚合的封口试剂（polymeric capping reagents）等[117~119]作为催化剂，可以使晶体的生长动力学发生改变。

自然界提供了许多生物分子影响某种物质晶体生长的例子。地球上几乎每一种生物体都有能力合成一种固态物质，有的是为了结构的完整性或起保护功能，而有的则可能是为了生物圈功能，如聚光[120]或趋磁性[121]。最近，为了模仿这种控制生长过程，研究者们对于生物体系控制自然界中复杂物质体系生长过程的机理进行了广泛的研究，并从生物体中分离出蛋白质、多肽、RNA 等生物分子用来人工控制物质的生长，并取得了一些阶段性进展[122~127]。

1.3.1　多肽催化纳米结构的生成

Shiba 等用多肽-噬菌体展示技术，筛选出一种能以静电作用键合到钛表面的多肽适配体（minTBP-1，titanium binding peptide-1）[128]。TBP-1 由 12 个氨基酸组成，它的序列为 NH_2-Arg-Lys-Leu-Pro-Asp-Ala-Gly-Met-His-Thr-Trp-COOH。突变分析表明，在与钛表面进行键合时，Arg1、Pro4 以及 Asp5 是至关重要的。随后的研究发现，minTBP-1 还能定向键合到 Si 和 Ag 表面，然而在同样的条件下却对 Au、Cr、Pt、Sn、Zn、Cu 以及 Fe 没有任何作用，估计是由

于非特定性的疏水作用受到抑制的缘故[28]。同时还发现，minTBP-1 能够调节物质的矿化。例如，在 minTBP-1 的存在下，从硝酸银溶液中生成大小为 300～500nm 的晶体，而且 minTBP-1 也能促进四甲氧基硅发生硅化反应。因此，我们看出 minTBP-1 具有两种截然不同的功能，即可以作为与金属结合的多肽，还能够调节物质的矿化[128]。Shiba 课题组最近的一篇报道，正是利用多肽适配体的这种基因多效性得到了含有不同种类纳米点的多层纳米结构[129]。具体的组装过程为：①通过 minTBP-1 与 Ti 之间的相互作用形成第一个 minT1-LF 单层；②在minTBP-1 的调节下，minT1-LF 的上面沉积了一层硅的矿化层；③通过 minTBP-1 与 Si 之间的相互作用形成第二个 minT1-LF 单层；④另一个硅的矿化层沉积到第二个 minT1-LF 单层上；⑤随后，又形成第三个 minT1-LF 单层。通过含有不同的金属化合物的不同种类的 minT1-LF（Fe@minT1-LF、CdSe@minT1-LF 和 Co@minT1-LF），形成了不同种类的多层纳米结构（①，③，⑤）（图 6）（其中，该多肽适配体为 minT1-LF，即 minTBP-1 结合了一段 DNA 片段和 L-链马铁蛋白形成的一种与马铁蛋白相似的笼状蛋白）。利用 AFM 对金属钛的表面和 minT1-LF 之间黏合力的分析表明，该特定的结合主要产生于 minT1-LF 的电荷残基和基质表面之间的双重静电作用[130]。

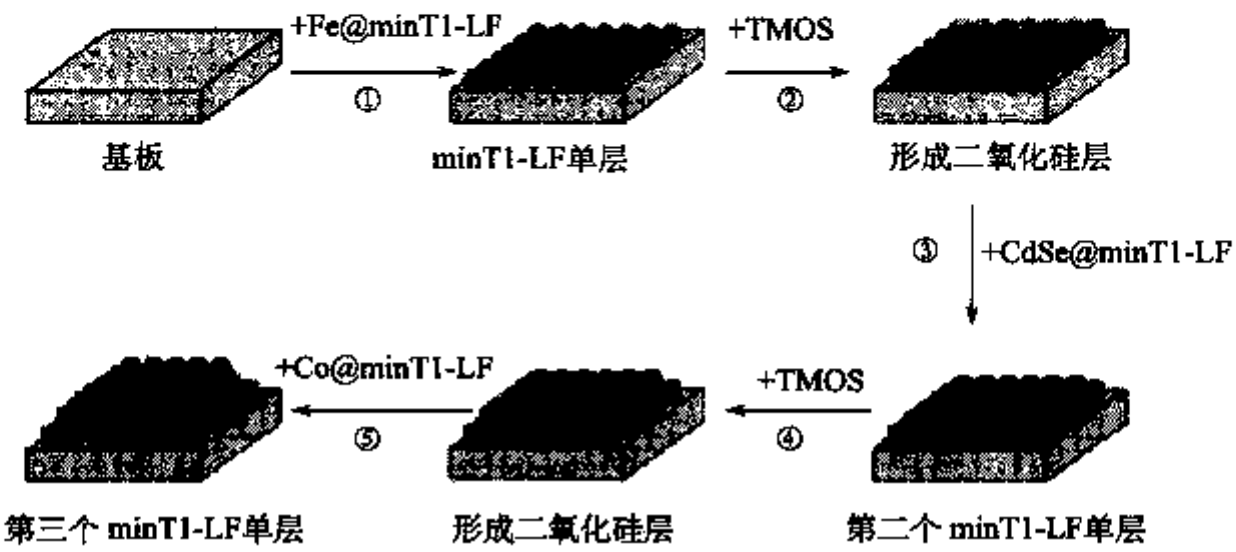


图 6　生物模仿多层纳米结构的层层组装示意图

1.3.2　酶催化纳米结构的生成

长久以来，人们对于矿物/有机复合物纳米结构的生物合成的潜在分子机理进行了广泛研究，为物质科学的发展提供了广阔的前景[131~140]。除了因为其温和的反应条件，还包括 pH 接近中性、低温、低压、不存在腐蚀性物质等，这些机理通常会产生人类合成中没有得到的在纳米精度上的结构的控制。

Morse 等通过研究海绵体（*Tethya aurantia*）中硅石结构的生物合成反应

机理，发现了一系列硅石酶（silicateins），这种酶在反应过程具有一定的催化活性且能够控制生成物的结构[138~144]。例如，在低温、低压、中性 pH 的条件下，硅石酶细丝催化硅醇盐 titanium（IV）bis-(ammonium lactato)-dihydroxide (Ti[BALDH]) 的水解与缩聚，得到了具有特殊结构和功能的二氧化钛[145]或磷酸钛[146]纳米结构。最近，又研究了在温和的反应条件下，硅石酶催化 $BaTiF_6$ 水解与浓缩，生成纳米结晶状的双金属钙钛矿类物质 $BaTiOF_4$[147]。这些研究表明，由于酶的存在，可以在较温和的反应条件下广泛合成许多金属磷酸盐、金属氧化物以及其他无机物质。

1.3.3 RNA 催化纳米结构的生成

RNA 分子是高度结构化的生物聚合物。在 RNA 的体外筛选过程中发现了它的一些特殊的性质[148,149]，如能够催化各种有机反应[150~157]。鉴于此，人们试图发现 RNA 是否也能够作为催化剂调节无机粒子的生长。

Feldheim 等利用体外筛选技术发现了一些能够催化固态无机反应的 RNA 序列[158]。其中，RNA 序列调节金属—金属键的形成，并很快生成了六边形的 Pd 纳米粒子（RNA "Pdases"）。这些 RNA 序列能够聚集成各种具有共同序列的分组（图 7）。对 Pdases 分组的进一步研究发现，Pd 纳米粒子形状的控制是与 RNA 序列有关的。当 0 价的 Pd 前体化合物 $[Pd_2(DBA)_3]$（DBA＝dibenzylideneacetone）在水溶液中温育时，发现 Pdases 17 能够催化 Pd 六边形小板的生成[158]。与此相对的是，水溶液中温育的 $[Pd_2(DBA)_3]$ 在 Pdases 34 的催化下则生成了 Pd 立方体[159]（图 8）。

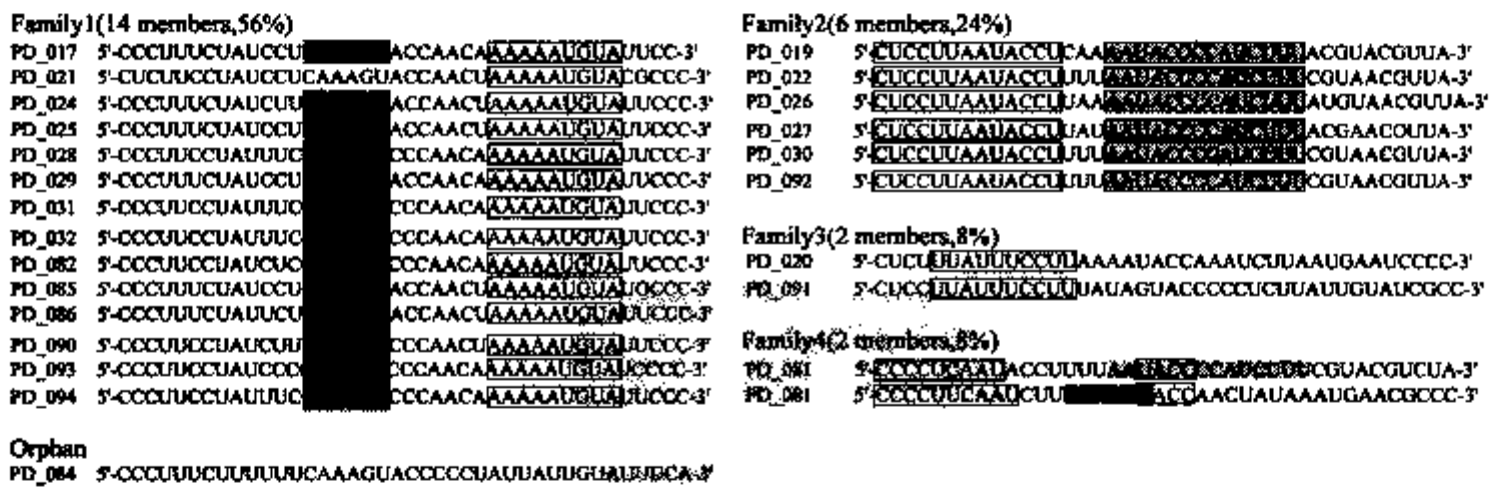


图 7 能够催化六边形的 Pd 小板形成的 RNA 序列

最近，Feldheim 课题组又将催化生成 Pd 六边形小板和 Pd 立方体的 RNA 编码用共价键固定到金基质表面，并研究了它们催化粒子合成时的反应活性[160]。当把两种 RNA 序列分别通过寡聚乙烯乙二醇连接物结合到金表面时，

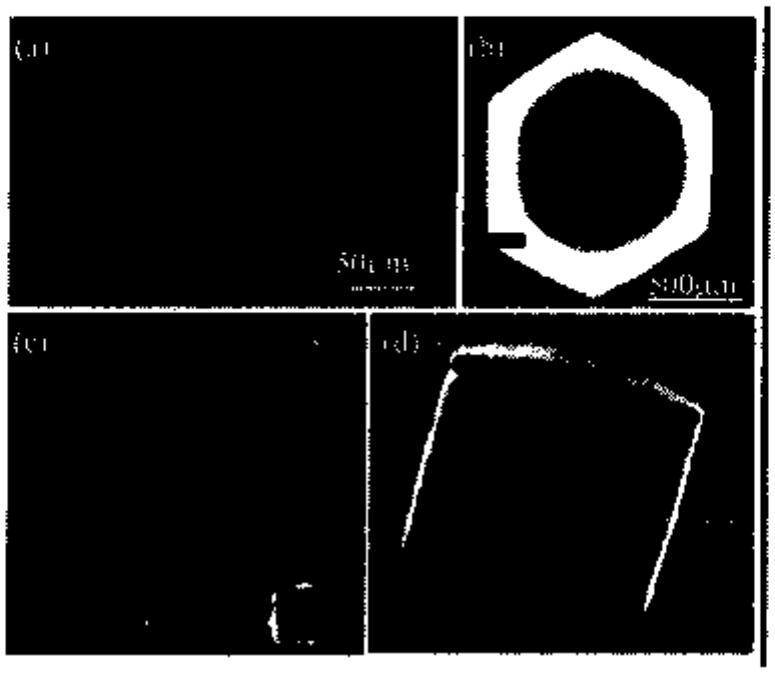


图 8　用 RNA Pdases 17 [(a) 和 (b)] 和 Pdases 34 [(c) 和 (d)]
催化合成的 Pd 纳米粒子 SEM 图

在溶液中两种序列都能够按照在此之前观察到的模式催化 Pd 粒子的生成[158,159]。当 RNA 序列在金表面上的覆盖率较低时，如两条 RNA 之间的平均距离为 300 nm 左右，这时较大的 Pd 六边形和立方体仍能够生成（例如，尺寸为几百纳米）。这个研究结果表明，单个 RNA 分子就足够控制许多 Pd 粒子的成核与其粒子形状。因此，能够利用键合到金表面上的 RNA 作为工具引导金表面上纳米粒子的形成。例如，把 Pdases 17 和 Pdases 34 依次键合到金表面，然后在含有 $[Pd_2(DBA)_3]$ 水溶液中进行温育，最后自发生成了在空间上彼此独立的六边形和立方体 Pd 纳米粒子点（图 9）。

总之，基于生物分子的化学合成构筑纳米结构是一种较新颖且很有潜力的方法，而且它还有着其他方法难以比拟的优势：生物分子不仅可以作为制备纳米结构的模板，还可以在分子水平上“自下而上”地对纳米材料进行组装；同时，能够在纳米尺度上对纳米结构进行平行制造和平行操纵。生物分子法构筑纳米结构的研究已经有一段时间，但仍有许多问题需要解决。现在需要研究的方向大致有以下四个：第一，目前生物分子法主要还是集中在纳米结构的制备和表征方面，而对制备得到的纳米结构所具有的光学、磁学、电子学、热学等性质和使用性能的较深入的研究还很少，所以迫切需要加强这方面的研究。第二，生物分子法构筑纳米结构还处于初级阶段，一般只是得到较为简单的结构，如纳米粒子、纳米丝、纳米管等，对于较为复杂并具有一定特殊功能的纳米结构的研究还很少，而这些研究对于纳米材料的应用有着直接的意义。因此，利用生物分子构筑纳米结构并将其组装成有价值的高等结构和功能结构单元，作为纳米功能器件的组成成分或构件，是以后研究的一个重要方向。第三，低维纳米材料的精确定位和排列

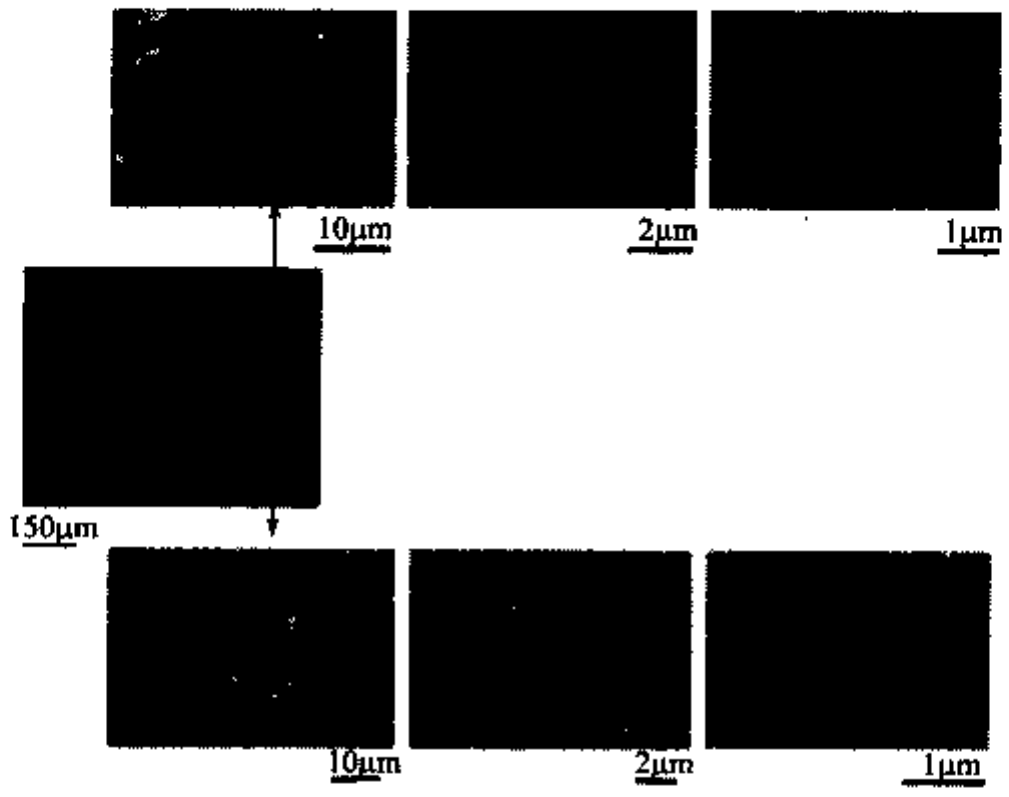


图 9 最左图：把 Pdases 17 和 Pdases 34 依次键合到金表面后催化反应物得到的六边形和立方体 Pd 纳米粒子光学显微镜图；上下两排：最左图中标注的单个圈中的 Pd 六边形（上面三图）和 Pd 立方体（下面三图）是依次放大的 SEM 图

一直是纳米结构研究和纳米器件制造过程中的一个难题，利用生物分子自身所具有的强大的分子识别能力和自组装特性，将生物分子用于低维纳米材料的精确定位和排列也是今后研究的一个主要方向。第四，我们还应加强生物分子对纳米结构形成的影响及其机理的研究，以建立生物分子法的理论基础。

2. 生物分子与有机分子反应

由于有机分子的合成与生物学的关系日渐密切[161,162]，研究者们正试图寻找新的方法快速合成各种有机分子[163]。酶是自然界中存在的高效和高选择性的催化剂，酶的这一特性促使人们努力去研究能模拟酶功能的超分子自组装体系作为化学反应的模板。DNA 是近 10 多年来发现的高效指导化学反应的模板生物分子。在无 DNA 聚合酶存在的条件下，DNA 单链可以作为模板促进断裂的互补链 DNA 进行连接反应，但这种反应的产率很低。后来发现，骨架被修饰的寡核苷酸在互补单链 DNA 的促进下，可以发生高效的连接反应，从而整合到 DNA 链中，这就出现了真正意义上的以 DNA 为模板的有机合成。已有的研究表明[164~166]，核酸的催化与酶具有相似的方式：核酸可通过碱基互补配对原则使反应物之间产生邻位效应，导致稳定过渡态，促进化学反应。DNA 模板可以促进合成一些用传统化学方法难以实现的反应[167]，同时合成的物质中带有一段 DNA

序列，这为通过高通量筛选得到具有特定功能的分子提供了有利条件[168,169]，因此，这一研究领域已成为化学和化学生物学研究的热点之一[170]。

以 DNA 为模板的有机合成方法的具体反应类型包括还原胺化反应[171~174]、亲和取代反应[175~179]、α,β-不饱和羰基化合物的 1，4-加成反应[169,179]、酰胺键的形成反应[180~183]、Henry 反应[172]、光化学连接反应[179,184,185]、Wittig 烯化反应[172]、1，3-偶极环加成反应[172,186]、Heck 偶联反应[172]、有机金属配位化合物的形成反应[187]，以及多步小分子的形成反应[188,189]等。

Liu 课题组在这方面做了大量的工作，反应涉及不同的类型，并对以 DNA 为模板的有机合成方法（DTS）进行了更深入的研究[172,182,188~192]。例如，通过结合不稳定的砜[188]或硫醚连接物[190]，进行多步分枝 DTS 反应，包括以 DNA 为模板的胺基酰化[172]、醛基噻唑化、Wittig 烯化[172]、羧基氨基化以及同时用钯作催化剂的交叉偶合化学[172,191]（图 10）。反应路径中的每一步反应都可以用凝胶电泳以及 MALDI-TOF 质谱仪进行监控。

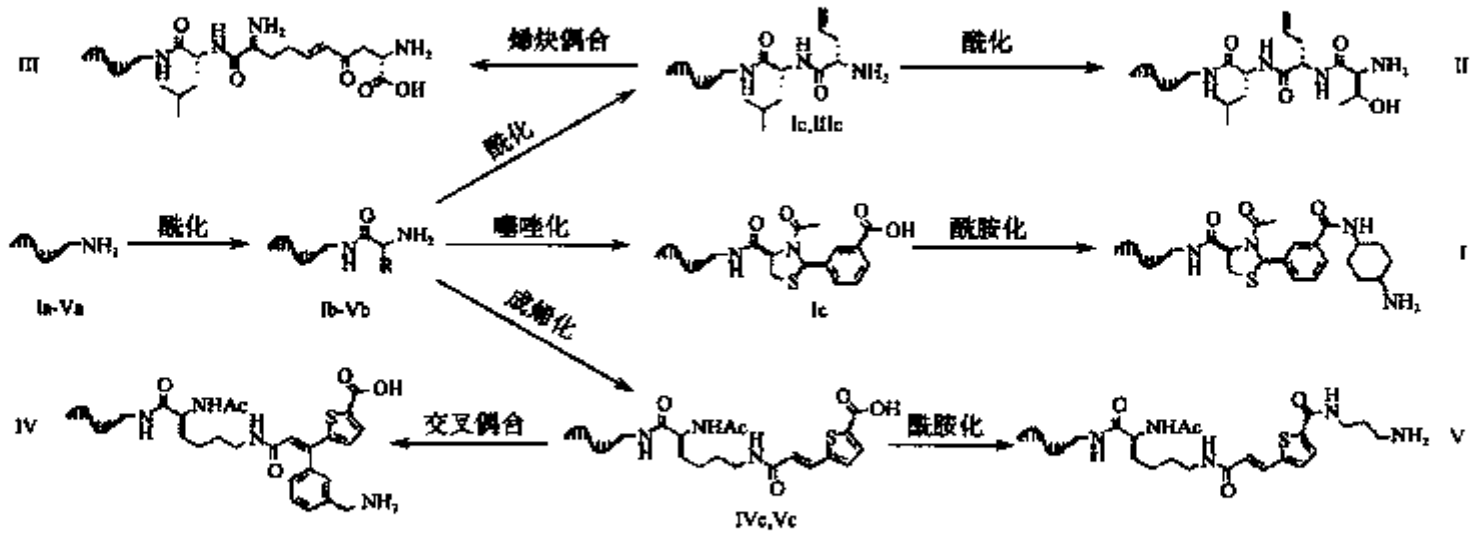


图 10　反复分枝反应路径的合成方法

另外，Liu 等还研究了 DAN 模板指导的亲核取代反应中的立体选择性问题。结果表明，当没有其他手性因素存在时，具有手性的模板 DNA 可催化合成手性化合物，也就是说，立体选择性可从模板转移到产物中。例如，在 DNA 模板的催化下，3′-硫醇寡核苷酸和 5′-2-溴化丙酰胺 DNA（*S* 或 *R*）反应后，*S* 构型产物是 *R* 构型产物的 3~6 倍[193]（图 11）。

近几年来，DNA 模板指导的有机合成已取得了令人瞩目的成就，某些成果已初步得到应用。同时，这为有机化学家利用生物分子设计各种有机反应开辟了新的途径。随着化学和生物学的相互融合、相互促进，DNA 模板指导的有机合成研究必定推动人们在化学、药学和生物学等领域的发展。

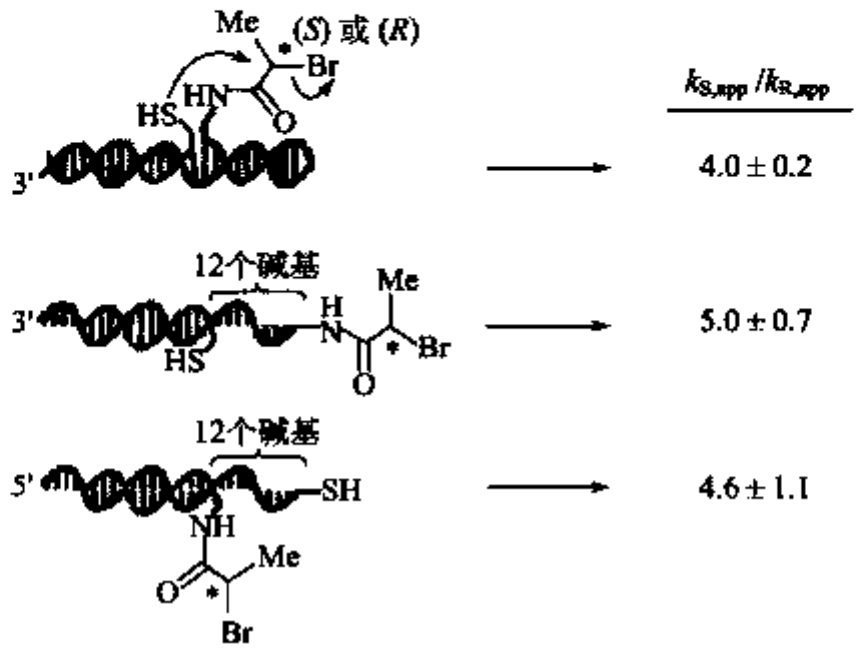


图 11 DNA 催化的亲核取代反应的立体选择性

参 考 文 献

[1] Seeman N C. Nature, 2003, 421: 427～431

[2] Seeman N C. J. Theor. Biol., 1982, 99: 237～247

[3] Fu T J, Seeman N C. Biochemistry, 1993, 32: 3211～3220

[4] Ding B, Sha R, Seeman N C. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126: 10230～10231

[5] Mathieu F, Liao S, Mao C, Kopatsch J, Wang T, Seeman N C. Nano Lett., 2005, 5: 661～665

[6] Cohen S N, Chang A C Y, Boyer H W, Helling R B. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 1973, 70: 3240～3244

[7] Winfree E, Liu F, Wenzler L A, Seeman N C. Nature, 1998, 394: 539～544

[8] Masayuki E, Seeman N C, Majima T. Angew. Chem. Int. Ed., 2005, 44: 6074～6077

[9] Labean T H, Yan H, Kopatsch J, Liu F R, Winfree E, Reif J H Seeman N C. J. Am. Chem. Soc., 2000, 122: 1848～1860

[10] Mao C D, Sun W Q, Seeman N C. J. Am. Chem. Soc., 1999, 121: 5437～5443

[11] Yan H, Park S H, Finkelstein G, Reif J H, LaBean T H. Science, 2003, 301: 1882～1884

[12] Chelyapov N, Brun Y, Gopalkrishnan M, Reishus D, Shaw B, Adleman L. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126: 13924～13925

[13] Liu D, Wang M, Deng Z, Walulu R, Mao C J. Am. Chem. Soc., 2004, 126: 2324～2325

[14] Liu Y, Ke Y, Yan H. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127: 17140～17141

[15] Liu F, Sha R, Seeman N C. J. Am. Chem. Soc., 1999, 121: 917～922

[16] He Y, Tian Y, Chen Y, Deng Z, Ribbe A E, Mao C. Angew. Chem. Int. Ed., 2005, 44: 6694～6696

[17] He Y, Chen Y, Liu H, Ribbe A E, Mao C. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127: 12202～12203

[18] Mao C, Sun W, Shen Z, Seeman N C. Nature, 1999, 397: 144～146

[19] Seeman N C. Biomolecular Materials. In: Viney C, Case S T, Waite J H. Symp. Proc. Vol. 292, Materials Research Soc, 1993: 123～134

[20] Mao C, LaBean T, Reif J H, Seeman N C. Nature, 2000, 407: 493～496
[21] Seeman N C. Nano Lett., 2001, 1: 22～26
[22] Yurke B, Turberfield A J, Mills A P, Simmel F C, Neumann J L. Nature, 2000, 406: 605～608
[23] Simmel F C, Yurke B. Phys. Rev. E, 2001, 63: 041913-1～041913-4
[24] Simmel F C, Yurke B. Appl. Phys. Lett., 2002, 80: 883～885
[25] Liu D, Balasubramanian S. Angew. Chem. Int. Ed., 2003, 42: 5734～5736
[26] Feng L, Park S H, Reif J H, Yan H. Angew. Chem. Int. Ed., 2003, 42: 4342～4346
[27] Alberti P, Mergny J-L. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2003, 100: 1569～1573
[28] Li J J, Tan W. Nano Lett., 2002, 2: 315～318
[29] Yan H, Zhang X, Shen Z, Seeman N C. Nature, 2002, 415: 62～65
[30] Chen Y, Wang M, Mao C. Angew. Chem. Int. Ed., 2004, 43: 3554～3557
[31] Yin P, Yan H, Daniell X J G, Turberfield A J, Reif J H. Angew. Chem. Int. Ed., 2004, 43: 4906～4911
[32] Sherman W B, Seeman N C. Nano Lett., 2004, 4, 1203～1207
[33] Yin P, Turberfield A J, Sahu S, Reif J H. In: Tenth International Meeting on DNA Computing, 2004
[34] Yan H, Park S H, Finkelstein G, Reif J H, LaBean, T H. Science, 2003, 301: 1882～1884
[35] Ding, B Q, Sha R J, Seeman N C. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126: 10230～10231
[36] Sharma J, Chhabra R, Liu Y, Ke Y G, Yan H. Angew. Chem. Int. Ed., 2006, 45: 730～735
[37] Rich A, Nordheim A, Wang A H J. Annu. Rev. Biochem., 1984, 53: 791～846
[38] Pohl F M, Jovin T M. J. Mol. Biol., 1972, 67: 375～396
[39] Le J D, Pinto Y, Seeman N C, Musier-Forsyth K Taton T A, Kiehl R A. Nano Lett., 2004, 4: 2343～2347
[40] Vauthey S, Santoso S, Gong H Y, Watson N, Zhang S. G. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 2002, 99: 5355～5360
[41] Petka W A, Harden J L, McGrath K P, Wirtz D, Tirrell D A. Science, 1998, 281: 389～392
[42] Mirkin C A, Letsinger R L, Mucic R C, Storhoff J J. Nature, 1996, 382: 607～609
[43] Mucic R C, Storhoff J J, Mirkin C A, Letsinger R L. J. Am. Chem. Soc., 1998, 120: 12674～12675
[44] Taton T A, Mucic R C, Mirkin C A, Letsinger R L. J. Am. Chem. Soc., 2000, 122: 6305～6306
[45] Park S J, Lazarides A A, Mirkin C A, Brazis P W, Kannewurf C R, Letsinger R L. Angew. Chem. Int. Ed., 2000, 39: 3845～3848
[46] Storhoff J J, Lazarides A A, Mucic R C, Mirkin C A, Letsinger R L, Schatz G C. J. Am. Chem. Soc., 2000, 122: 4640～4650
[47] Lee J S, Stoeva S I, Mirkin C A. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128: 8899～8903
[48] Park S J, Lazarides A A, Mirkin C A, Letsinger R L. Angew. Chem. Int. Ed., 2001, 40: 2909～2912
[49] Xiao S J, Liu F R, Rosen A E, Hainfeld J F, Seeman N C, Musier-Forsyth K, Kiehl R A. J. Nanopart. Res., 2002, 4: 313～317
[50] Claridge S A, Goh S L, Fre'chet J M J, Williams S C, Micheel C M, Alivisatos A P. Chem. Mater., 2005, 17: 1628～1635

[51] Piner R D, Zhu J, Xu F, Hong S H, Mirkin C A. Science, 1999, 283: 661～663
[52] Hong S H, Zhu J, Mirkin C A, Science, 1999, 286: 523～523
[53] Demers L M, Park S J, Taton T A, Li Z, Mirkin C A. Angew. Chem. Int. Ed., 2001, 40: 3071～3073
[54] Alivisatos A P, Johnsson K P, Peng X, Wilson T E, Oweth C J, Bruchez, L M P, Schultz P G. Nature, 1996, 382: 609～611
[55] Loweth C J, Caldwell W B, Peng XG, Alivisatos A P, Schultz P G. Angew. Chem. Int. Ed., 1999, 38: 1808～1812
[56] Zanchet D, Micheel C M, Parak W J, Gerion D, Williams S C, Alivisatos A P. J. Phys. Chem. B, 2002, 106: 11758～11763
[57] Zanchet D, Micheel C M, Parak W J, Gerion D, Alivisatos A P. Nano Lett., 2001, 1: 32～35
[58] Fu A, Micheel C M, Cha J, Chang H, Yang H, Alivisatos A P. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126: 10832～10833
[59] Mitchell G P, Mirkin C A, Letsinger R L. J. Am. Chem. Soc., 1999, 121: 8122～8123
[60] Lin C X, Katilius E, Liu Y, Zhang J P, Yan H. Angew. Chem. Int. Ed., 2006, 45: 5296～5301
[61] Whaley S R, English D S, Hu E L, Barbara P F, Belcher A M. Nature, 2000, 405: 665～668
[62] Brown S. Nat. Biotechnol., 1997, 15: 269～272
[63] Lee S. W, Mao C B, Flynn C E, Belcher A M. Science, 2002, 296: 892～895
[64] Naik R R, Stringer S J, Agarwal G, Jones S E, Stone M O. Nat. Mater., 2002, 1: 169～172
[65] Lee S. K, Yun D S, Belcher A M. Biomacromolecules, 2006, 7: 14～17
[66] Reiss B D, Mao C B, Solis D J, Ryan K S, Thomson T, Belcher A M. Nano Lett., 2004, 4: 1127～1132
[67] Mao C, Solis D J, Reiss B D, Kottmann S T, Sweeney R Y, Hayhurst A, Georgiou G, Iverson B, Belcher A M. Science, 2004, 303: 213～217
[68] Huang Y, Chiang C Y, Lee S K, Gao Y, Hu E L, Yoreo J D, Belcher A M. Nano Lett., 2005, 5: 1429～1434
[69] Lee S W, Belcher A M. Nano Lett., 2004, 4: 387～390
[70] Nam K T, Peelle B R, Lee S W, Belcher A M. Nano Lett., 2004, 4: 23～27
[71] Brown S. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 1992, 89: 8651～8655
[72] Sano K, Shiba K J. Am. Chem. Soc., 2003, 125: 14234～14235
[73] Naik R R, Stringer S J, Agarwal G, Jones S E, Stone M O. Nat. Mater., 2002, 1: 169～172
[74] Sarikaya M, Tamerler C, Jen A K, Schulten K, Baneyx F. Nat. Mater., 2003, 2: 577～585
[75] Whaley S R, English D S, Hu E L, Barbara P F, Belcher A M. Nature, 2000, 405: 665～668
[76] Schembri M A, Kjærgaard K, Klemm P. Fems Microbiol. Lett., 1999, 170: 363～366
[77] Kjærgaard K, Sørensen J K, Schembri M A, Klemm P. Appl. EnViron. Microbiol., 2000, 66: 10～14
[78] Thai C K, Dai H X, Sastry M S R, Sarikaya M, Schwartz D T, Baneyx F. Biotechnol. Bioeng., 2004, 87: 129～133
[79] Gaskin D J H, Starck K, Vulfson E N. Biotechnol. Lett., 2000, 22: 1211～1215
[80] Naik R R, Brott L L, Clarson S J, Stone M O. J. Nanosci. Nanotechnol., 2002, 2: 95～99
[81] Lee S W, Mao C, Flynn C E, Belcher A M. Science, 2002, 296: 892～895

[82] Wang S Q, Humphreys E S, Chung S Y, Delduco D F, Lustig S R, Wang H, Parker K N, Rizzo N W, Subramoney S, Chiang Y M, Jagota A. Nat. Mater., 2003, 2: 196～201
[83] Kase D, Kulp J L, Yudasaka M, Evans J S, Iijima S, Shiba K. Langmuir, 2004, 20: 8939～8941
[84] Zhu J, Kase D, Shiba K, Kasuya D, Yudasaka M, Iijima S. Nano Lett., 2003, 3: 1033～1036
[85] Morita Y, Ohsugi T, Iwasa Y, Tamiya E. J. Mol. Catal. B: Enzym., 2004, 28: 185～189
[86] Matsui H, Douberly G E, Jr. Langmuir, 2001, 17: 7918～7922
[87] Matsui H, Gologan B. J. Phys. Chem. B, 2000, 104: 3383～3386
[88] Kogiso M, Ohnishi S, Yase K, Masuda M, Shimizu T. Langmuir, 1998, 14: 4978～4986
[89] Jin S, Whang D M, McAlpine M C, Friedman R S, Wu Y, Lieber C M. Nano Lett., 2004, 4: 915～919
[90] Long D P, Lazorcik J L, Shashidhar R. Adv. Mater., 2004, 16: 814～817
[91] Smith P A, Nordquist C D, Jackson T N, Mayer T S, Martin B R, Mbindyo J, Mallouk T. E. Appl. Phys. Lett., 2000, 77: 1399～1401
[92] Chung J Y, Lee K H, Lee J H, Ruoff R S. Langmuir, 2004, 20: 3011～3017
[93] Huang Y, Duan X, Cui Y, Lauhon L J, Kim K H, Lieber, C M. Science, 2001, 294: 1313～1317
[94] Lay M D, Novak J P, Snow E S. Nano Lett., 2004, 4: 603～606
[95] Huang L, Wind S J, O'Brien S P. Nano Lett., 2003, 3: 299～303
[96] Matsui H, Porrata P, Douberly G E. J. Nano Lett., 2001, 1: 461～464
[97] Banerjee I A, Yu L, Matsui H. Nano Lett., 2003, 3: 283～287
[98] Nuraje N, Banerjee I A, MacCuspie R I, Yu L, Matsui H J. Am. Chem. Soc., 2004, 126: 8088～8089
[99] Mbindyo J K N, Reiss B D, Martin E R, Keating C D, Natan M J, Mallouk T E. Adv. Mater., 2001, 13: 249～251
[100] Banerjee I A, Yu L, Matsui H. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125: 9542～9543
[101] Braun E, Eichen Y, Sivan U, Ben-Yoseph G. Nature, 1998, 391: 775～778
[102] Matsui H, Gologan B, Pan S, Douberly G. J. Eur. Phys. J. D, 2001, 16: 403～406
[103] Rao S G, Huang L, Setyawan W, Hong S H. Nature, 2003, 425: 36～37
[104] Caswell K K, Wilson J N, Bunz U H F, Murphy C J. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125: 13914～13915
[105] Banerjee I A, Yu L T, MacCuspie R I, Matsui H. Nano Lett., 2004, 4: 2437～2440
[106] Fuhrhop J-H, Koning J. Membranes and molecular assemblies: the synkinetic approach; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1994
[107] Aoki K, Nakagawa M, Ichimura K. J. Am. Chem. Soc., 2000, 122: 10997～11004
[108] Matsui H, Holtman C. Nano Lett., 2002, 2: 887～889
[109] Matsui H, MacCuspie R. Nano Lett., 2001, 1: 671～675
[110] Djalali R, Samson J, Matsui H. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126: 7935
[111] Douberly G J, Pan S, Walters D, Matsui H. J. Phys. Chem. B, 2001, 105: 7612～7618
[112] Djalali R, Chen Y,. Matsui H. J. Am. Chem. Soc., 2002, 124: 13660～13661
[113] Tam F, Moran C, Halas N. J. Phys. Chem. B, 2004, 108: 17290～17294
[114] Jin R, Cao Y, Mirkin C A, Kelly K, Schatz G, Zheng J. Science, 2001, 294: 1901～1903
[115] Liu C, Zhang Z J. Chem. Mater., 2001, 13: 2092～2096

[116] Huynh W U, Dittmer J J, Alivisatos A P. Science, 2002, 295, 2425～2427
[117] Kirkland A I, Jefferson D A, Duff D G, Edwards P P, Gameson I, Johnson B F G, Smith D. J. Proc. R. Soc. London, Ser. A, 1993, 440: 589～609
[118] Busbee B D, Obare S O, Murphy C J. Adv. Mater., 2003, 15: 414～416
[119] Ahmadi T S, Wang Z L, Henglein A, El-Sayed M A. Chem. Mater., 1996, 8: 1161～1164
[120] Vukusic P, Sambles J R. Nature, 2003, 424: 852～855
[121] Matsunaga T, Okamura Y. Trends Microbiol., 2003, 11: 536～541
[122] Aizenberg J, Muller D A, Grazul J L, Hamann D R. Science, 2003, 299: 1205～1208
[123] Cha J N, Shimizu K, Zhou Y, Christiansen S C, Chmelka B F, Stucky G D, Morse D E. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 1999, 96: 361～365
[124] Hartgerink J D, Beniash E, Stupp S I. Science, 2001, 294: 1684～1688
[125] Yan H, Park S H, Finkelstein G, Reif J H, Labean T H. Science, 2003, 301: 1882～1884
[126] Lee S W, Lee S K, Belcher A M. Adv. Mater., 2003, 15, 689～692
[127] Gugliotti L, Feldheim D L, Eaton B. Science, 2004, 304: 850～852
[128] Sano K, Sasaki H, Shiba K. Langmuir, 2005, 21: 3090～3095
[129] Sano K I, Sasaki H, Shiba K. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128: 1717～1722
[130] Hayashi T, Sano K I, Shiba K, Kumashiro Y, Iwahori K, Yamashita I, Hara M. Nano Lett., 2006, 6: 515～519
[131] Heuer A H, Fink D J, Laraia V J, Arias J L, Calvert P D, Kendall K, Messing G L, Blackwell J, Rieke P C, Thompson D H, Wheeler A P, Veis A, Caplan A I. Science, 1992, 255: 1098～1105
[132] Mann S. Nature, 1993, 365: 499～502
[133] Sarikaya M, Aksay I A Eds. Biomimetics: Design and Processing of Materials: American Institute of Physics Press: Williston, VT, 1995
[134] Hoch H C, Jelinski L W, Craighead H G. Nanofabrication and Biosystems. Cambridge: Cambridge University Press, 1996
[135] Ball P. Made to Measure: Princeton University Press: Princeton, NJ, 1997
[136] Benyus J M. Biomimicry. New York: William Morrow and Co. 1997
[137] Timp G Ed. Nanotechnology: Springer-Verlag: New York: 1998
[138] Morse D E. Trends Biotechnol., 1999, 17: 230～233
[139] Morse D E. The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 3; Rappoport, Z., Apeloig, Y., Eds, John Wiley & Sons: New York, 2001
[140] Sumerel J L, Morse D E. Silicon Biomineralization: Biology-Biochemistry-Molecular Biology-Biotechnology: John Wiley and Sons: New York, 2003
[141] Shimizu K, Cha J, Stucky G D, Morse D E. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 1998, 95: 6234～6236
[142] Cha J N, Shimizu K, Zhou Y, Christiansen S C, Chmelka B F, Stucky G D, Morse D E. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 1999, 96: 361～365
[143] Cha J N, Stucky G D, Morse D E, Deming T J. Nature, 2000, 403, 289～292
[144] Zhou Y, Shimizu K, Cha J N, Stucky G D, Morse D E. Angew. Chem. Int. Ed., 1999, 38: 779～782
[145] Sumerel J L, Yang W J, Kisailus D, Weaver J C, Choi J H, Morse D E. Chem. Mater., 2003,

15, 4804～4809
[146] Curnow P, Bessette P H, Kisailus D, Murr M M, Daugherty P S, Morse D E. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127: 15749～15755
[147] Brutchey R L, Yoo E S, Morse D E. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128: 10288～10294
[148] Tuerk C, Gold L. Science, 1990, 249: 505～510
[149] Ellington A D, Szostak J W. Nature, 1990, 346: 818～820
[150] Illangasekare M, Sanchez G, Nickles T, Yarus M. Science, 1995, 267: 643～647
[151] Lohse P A, Szostak J W. Nature, 1996, 381: 442～444
[152] Tarasow T M, Tarasow S L, Eaton B E. Nature, 1997, 389: 54～57
[153] Wiegand T W, Janssen R C, Eaton B E. Chem. Biol., 1997, 4: 675～678
[154] Zhang B L, Cech T R. Nature, 1997, 390: 96～100
[155] Seelig B, Jaschke A. Chem. Biol., 1999, 6: 167～169
[156] Nieuwlandt D, West M, Cheng X Q, Kirshenheuter G, Eaton B E. Chem. BioChem., 2003, 4: 651～656
[157] Sengle G, Eisenfuhr A, Arora P S, Nowick J S, Famulok M. Chem. Biol., 2001, 8: 459～463
[158] Gugliotti L, Feldheim D L, Eaton B. Science, 2004, 304: 850～852
[159] Gugliotti L A, Feldheim D L, Eaton B E. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127: 17814～17818
[160] Liu D, Gugliotti L A, Wu T, Dolska M, Tkachenko A G, Shipton M K, Eaton B E, Feldheim D L. Langmuir, 2006, 22: 5862～5866
[161] Stockwell B R. Nature, 2004, 432: 846～854
[162] Schreiber S L. Bioorg. Med. Chem., 1998, 6: 1127～1129
[163] Burke M D, Schreiber S L. Angew. Chem., 2004, 116: 48～52
[164] Lilly D M J. ChemBioChem. 2001, 2: 31～35
[165] Jaschke A, Seelig B. Curr. Opin. Chem. Biol., 2000, 4, 257～262
[166] Doherty E A, Doudna J A. Annu. Rev. Biochem., 2000, 69: 597～615
[167] Calderone C T, Puckett J W, Gartner Z J. Angew. Chem. Int. Ed., 2002, 41: 4104～4108
[168] Doyon J B, Snyder T M, Liu D R. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125: 12372～2373
[169] Gartner Z J, Liu D R. J. Am. Chem. Soc., 2001, 123: 6961～6963
[170] 肖玉梅，傅滨，李楠，覃兆海. 化学进展，2005，17：692～699
[171] Goodwin J T, Lynn D G. J. Am. Chem. Soc., 1992, 114: 9197～9198
[172] Gartner Z J, Kanan M W, Liu D R. Angew. Chem. Int. Ed., 2002, 41: 1796～1800
[173] Li X Y, Zhan Z Y J, Knipe R. J. Am. Chem. Soc., 2002, 124: 746～747
[174] Ye J, Gat Y, Lynn D G. Angew. Chem. Int. Ed., 2000, 39: 3641～3643
[175] Gryaznov S L, Letsinger R L. J. Am. Chem. Soc., 1993, 115: 3808～3809
[176] Xu Y Z, Kool E T. J. Am. Chem. Soc., 2002, 122: 9040～9041
[177] Xu Y, Karalkar N B, Kool E T. Nature Biotechnology, 2001, 19: 148～152
[178] Herrlein M K, Nelson J S, Letsinger R L. J. Am. Chem. Soc., 1995, 117: 10151～10152
[179] Summerer D, Marx A. Angew. Chem. Int. Ed., 2002, 41: 89～90
[180] Schmidt J G, Christensen L, Nielsen P E. Nucleic Acids Research, 1997, 25: 4792～4796
[181] Joyce G F, Schwartz A W, Miller S L. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1987, 84: 4398～4402
[182] Rosenbaum D M, Liu D R. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125: 13924～13925

[183] Li X, Gartner Z J, Tse B N. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126: 5090～5092
[184] Liu J Q, Taylor J S. Nucleic Acids Research, 1998, 26: 3300～3304
[185] Fujimoto K, Matsuda S, Takahashi N. J. Am. Chem. Soc., 2000, 122: 5646～5647
[186] Poulin-Kerstien A T, Dervan P B. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125: 15811～15821
[187] Czlapinski J L C, Sheppard T L. J. Am. Chem. Soc., 2001, 123: 8618～8619
[188] Gartner Z J, Kanan M W, Liu D R. J. Am. Chem. Soc., 2002, 124: 10304～10306
[189] Gartner Z J, Tse B N, Liu D R. Science, 2004, 305: 1601～1605
[190] Li X Y, Gartner Z J, Tse B N, Liu D R. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126: 5090～5092
[191] Kanan MW, Rozenman M M, Sakurai K, Snyder T M, Liu D R. Nature, 2004, 431: 545～549
[192] Calderone C T, Liu D R. Angew. Chem. Int. Ed., 2005, 44: 7383～7386
[193] Li X Y, Liu D R. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125: 10188～10189

第二篇

高分子物理与高分子物理化学

软凝聚态物质中的形态生成和选择

邱　枫

（复旦大学高分子科学系　上海　200433）

软凝聚态物质（soft condensed matter）包括高分子熔体、高分子溶液、液晶、表面活性剂、胶体、微乳液、DNA 和生物膜等，其主要特征是在微弱外力（场）作用下能产生强烈的状态变化[1,2]。通常，软物质中的动力学过程较慢，易于对其形态生成动力学进行实时观察，从而首先引起理论与实验物理学家的浓厚兴趣，并作为对凝聚态物理学现代理论的验证的重要实验体系。软凝聚态物理学的发展大大促进了高分子、材料、胶体、液晶、生命等科学的概念更新，并为新材料的开发和加工成型过程、人工微结构的制备和生物细胞演化中的众多未决的物理问题提供了解决问题的手段。软凝聚态物质中的形态生成和选择不仅是凝聚态物理学研究的前沿领域，而且也成为高分子科学、材料科学和生命科学的前沿[3]。

对于高分子材料科学家来说，软物质中的形态生成和选择实际上就是高分子材料内部微观结构的生成与控制。因软物质体系所具有的复杂性，当前对软物质形态的生成动力学以及对应形态的物理、力学行为等方面的理解还十分有限。在软物质的研究中涉及的对材料研究开发和生物细胞演化研究有重要指导意义的关键问题可以归纳为如下几个：

（1）给定两种结构和物理性质已知的高分子、液晶或两亲性的磷脂分子，若将其共混或共聚，体系的相图如何？将会出现怎样的形态？这些形态又将以何种样式随时间演化？

（2）对于给定的高分子、液晶、生物膜体系的形态，我们能否由此预言其各类物理性质及其应有的生成条件？

（3）在各种对称性破缺的外场（高分子材料加工成型过程的复杂流场、温度场和应力场，液晶显示中的电场和磁场，生物细胞中的浓度场等）下，体系的形态将做何种自发选择？换言之，如何确定体系非平衡态的形态的自发选择路径。

（4）在各种复杂外场下生成的各种微观、介观和宏观形态所对应的力学和其他物理性质又将如何？

上述问题构成了现代软物质科学的一系列重要问题。这些问题不仅对软凝聚态物理学是十分重要的基本科学问题，而且与高分子新材料的开发和加工成型的

工艺过程、新型人工微结构的制备、生物细胞形变演化机理均有直接的联系。

下面，对一些我们感兴趣的具体问题进行进一步的评述。

1. 复杂拓扑结构的嵌段高分子微相结构

传统上嵌段高分子多用作热塑性弹性体、表面活性剂、胶黏剂等，20 世纪 90 年代以来，人们开始以嵌段高分子的微相结构为模板，制备新型介孔分子筛和人工微结构。然而，嵌段高分子的微相结构十分丰富，对温度、高分子链的组成及拓扑结构非常敏感，这就迫切需要能从理论上预测其微结构的生成和演化。目前，能成功地处理高分子多相体系的热力学行为的方法是由 Matsen 和 Schick 在 Edwards、Helfand 等工作的基础上于 1994 年提出的自洽场理论（self-consistent field theory，SCFT）方法[4]。该理论首先被用来计算经典的两嵌段高分子共聚物的相图，随后又被推广到能处理共聚物溶液、星形共聚物、液晶高分子共聚物等。在此基础上，Drolet 和 Fredrickson 在 1999 年提出了可以用 SCFT 方法来组合搜索在多嵌段高分子相分离过程中可能出现的新结构[5]。我们利用 SCFT 方法阐明了多嵌段高分子的嵌段序列和链拓扑结构对微相分离的影响。[6,7] 但是，目前的 SCFT 方法还不能很好地处理含有刚性结构的高分子。例如：含无机纳米微粒的高分子体系、高分子链本身含有刚性的棒状或盘状结构的共混体系和嵌段共聚体系，而且 SCFT 只是用来寻找体系自由能极小值的一种方法，它仅适用于寻找高分子体系的平衡态结构，而对人们更感兴趣的相分离动力学过程则完全无能为力。因此，有必要针对上述问题开展如下研究：①发展能处理含刚性、半刚性结构的高分子复杂体系的 SCFT 方法；②探索合适的动态密度泛函理论方法（dynamic density functional theory）；③探索能动态地生成和解离的嵌段高分子体系的理论，为高分子自组装提供理论基础；④选择适当的实验体系，如具有不同拓扑结构的 ABC 线形和星形高分子，通过实验观察其微相分离过程中的斑图演化，来验证理论结果。

2. 对称破缺场中的层状相

自然界中的分层结构（layered structure）常出现在流体力学、化学反应、固体结晶、地质演化和生物体系中[8]。软凝聚态物质中最典型的分层结构有嵌段高分子微相分离或两亲性分子在溶液中自组装导致的层状相以及溶致型和热致型液晶中的近晶相[9,10]。近晶相的液晶已广泛应用于平面显示，并且在信息存储和转换领域有潜在的价值。多层结构的高分子薄膜可具有特殊的光学性能和力学性能，是优异的阻隔材料，在微电子、信息、食品、包装、医疗等领域有广阔的应

用前景[11]。通常，自发生成的层状结构中含有许许多多的微区，每个微区内各层的取向一致，但不同微区之间的取向往往不同，因而造成体系中含有大量的缺陷。例如，线错、旋错、弯曲、褶皱等。人们已经知道利用流场、剪切场、电场、磁场、温度梯度场等对称性破缺（symmetry breaking）场可以制备规整的宏观尺寸的层状相[12~14]。我们认为，在这些实际的加工制备问题中隐含了如下一些重要而又基本的科学问题：①在施加一个对称破缺场后，层状相会有怎样的响应？②在强对称破缺场中层状相是否稳定，其失稳动力学是怎样的？③对称破缺场中层状相最终的取向是怎样依赖于场的方向、强度和变化频率、高分子或液晶分子的相对分子质量、分子间特殊的相互作用和长程相互作用等实验参数的？④对称破缺场中层状相的缺陷是怎样生成和迁移的？⑤层状相中缺陷的生成和迁移与微区的成核生长有什么关联？针对这些问题开展理论和实验研究，将在理论上丰富人们对对称破缺条件下复杂形态演化问题的认识，并在实验上为制备规整的宏观尺寸的层状相提供有益的指导。

3. 低维软凝聚态物质

20 世纪 90 年代以来，人们又对低维软凝聚态体系中出现的相变和形态结构产生了浓厚的兴趣。例如：在薄膜或毛细管内运动的高分子，如果薄膜的厚度或毛细管的直径和高分子链的尺度相当，高分子将被限制在一个二维（薄膜）或一维（毛细管、纳米管）的体系中。这时，体系的尺度和高分子尺度的相对比率将对高分子相形态（斑图）的生成有重要影响[15]，其中涉及的低维体系中的公度性（commensurate）问题也是当前凝聚态物理中的一个非常基本的问题。同时，受限体系的壁面性质也会强烈影响本体的相形态。不仅如此，受限体系的壁面性质还对目前的纳米高分子材料加工成型工艺也有重要的实际意义。例如，旋转浇膜、高分子纳米器件的制备、润滑、无机黏土/有机高分子复杂材料等。另外，由两亲性的磷脂、胆固醇分子和蛋白质组成的生物细胞膜也是一个典型的低维（二维）软物质[16]。经过近 20 多年的研究，人们逐渐认识到磷脂、胆固醇分子在细胞膜内既有序排列又可以流动，因此细胞膜在本质上是一种液晶型物质。在外界的温度场和浓度场的刺激下，磷脂和胆固醇分子可能会发生相分离而生成表面斑图，由于斑图中磷脂富集区和胆固醇富集区的弯曲模量是不同的，从而导致细胞膜各处的弯曲模量不均匀，这种表面模量的不均匀性对细胞膜的形状有决定性影响[17,18]。例如，人们猜测人类血红细胞从正常的双凹圆盘状到病态的镰刀状的转变与磷脂和胆固醇分子的相分离和聚集有关。从软物质研究的角度，我们关心的问题是：①在一个弯曲的二维表面，多相体系的相分离动力学有什么特点？②对存在长程相互作用的双层膜体系（例如，嵌段高分子），表面曲率和长程作

用的偶合会带来哪些新现象？如体系的基态和平直空间中有什么不同？稳定性如何等？③细胞表面因相分离而导致的图案和细胞膜的形态转变，甚至生物细胞的分化发育有什么关联？

必须指出，对上述问题的完全解决需要长期的努力，对复杂的细胞形态转变过程有完整的认识也许是一种奢望。但是，我们相信通过合理的模型体系的理论和实验研究，能够在理论和实验两个方面对软凝聚态体系形态及其生成动力学的研究取得实质性的进展。

参 考 文 献

[1] De Gennes P G. Simple view on condensed matter. Singapore: World Scientific, 1998

[2] Chaikin P M, and Lubensky T C. Principles of condensed matter physics. Cambridge: Cambridge University Press, 1995

[3] 杨玉良. 多组分高分子体系中的图样形成、演化与选择，高分子科学的近代论题. 上海：复旦大学出版社，1998

[4] Matsen M W, and Schick M. Phys. Rev. Lett., 1994, 72: 2660

[5] Drolet F, and Fredrickson G H. Phys. Rev. Lett., 1999, 83: 4317

[6] Tang P, Qiu F, Zhang H D, and Yang Y L. J. Phys. Chem. B, 2004, 108: 8434

[7] Tang P, Qiu F, Zhang H D, and Yang Y L. Phys. Rev. E, 2004, 69: 031803

[8] Cross M, and Hohenberg P. Rev. Mod. Phys., 1993, 65: 645

[9] Hamley I W. The physics of block copolymers. Oxford: oxford University Press, 1998

[10] de Gennes P G. The physics of liquid crystals. Oxford: Oxford University Press, 1995

[11] Weber M F, Stover C A, Gilbert L R et al. Science, 2000, 287: 2451

[12] Koppi K A, Tirrell M, Bates F S et al. Journal de Physique II, 1992, 2: 1941

[13] Zhang H D, Zhang J W, Yang Y L, and Zhou X D. J. Chem. Phys., 1997, 106: 784

[14] Ren S R, Hamley I W, Teixeira P I C, Olmsted P D. Phys. Rev. E, 2001, 61: 6304

[15] Pickett G T, Balazs A C. Macromolecules, 1997, 30: 3097

[16] Sackman E. The structure and dynamics of membranes: Handbook of biological physics. Vol. 1. In: Lipowsky R, Sackman E eds. Amsterdam: Elsevier, 1995

[17] Taniguchi T. Phys. Rev. Lett., 1996, 76: 4444

[18] Li L, Liang X Y, Lin M Y, Qiu F, and Yang Y L. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127: 17996

高分子溶液喷墨打印中的基本物理问题

丁　艳　邢汝博　韩艳春

（中国科学院长春应用化学研究所　高分子物理与化学国家重点实验室　长春　130022）

1. 引　　言

喷墨打印（ink-jet printing，IJP）[1,2]技术是在基底上定位沉积或图案化功能材料的一种重要技术。IJP 是将墨滴从喷嘴中直接喷射到基底的指定位置从而形成图案的一种非接触点阵加工技术，在微小液滴产生和定位方面有突出优势。由于喷墨打印技术能实现对材料的快速、大面积、定点微量沉积，同时它还具有过程简单、材料利用率高、成本低、环保等优点，因此其在电子、医疗、光学工业、材料、生物及能源等领域具有广泛的应用。具体应用主要包括：液晶显示器的滤光片、太阳能电池、生物芯片[3,4]、光波导[5,6]、化学合成中催化剂图案化[7]、聚合物发光二极管及其显示器件[8~12]、聚合物薄膜晶体管及其集成电路[13~18]等。

喷墨打印是最有希望实现 PLED 量产化的技术，它为 PLED 发光色层精确定位提供了一个新的解决方案。由于喷墨打印具有强大的细小微滴产生和定位能力，适合在柔性或硬性基板上实现红、绿、蓝三色像素的并列（side-by-side）或层叠（layer-by-layer）制作，并且对基片尺寸大小几乎没有限制，被业界认为是最有希望实现全彩、大尺寸和柔性 PLED 量产化的技术。喷墨打印主要是将具有不同发光颜色的高分子材料，依序精确定位沉积于设计好的位置，Toshiba 公司用喷墨打印制造了 80ppi 的显示器件，Phillips 公司和 Epson 公司则将显示精度提高到 130ppi。2004 年，Epson 公司制造了世界上的首台 40in 全彩色有机发光二极管显示器，该显示器分辨率为 1280×768 像素，寿命已接近 2000h。喷墨打印技术在 PLED 量产化过程中遇到的挑战的关键在于能否精确定位、喷出的滴状材料的大小是否配合画面的尺寸、能否控制喷出液滴的一致性等。

在利用喷墨打印机制造有机晶体管以及有机集成电路方面，英国剑桥大学的 Sirringhaus 等[13]做了开创性的工作。他们在塑料薄膜上使用一种特殊的压电喷墨打印头制成了全部用塑料制成的晶体管。其沟道长度为 5μm，栅极是用图形转移方法实现的。导通电流和截断电流之比大于 10^5，电子迁移率达到 0.02 cm^2/V，制成的器件已经达到实际可以使用的程度。更进一步的，他们成功地打

印了通孔连接点（via hole connection）和电阻（resistor），从而实现了打印有机集成电路。另外，利用去浸润和垂直沟道晶体管的概念，将晶体管沟道缩小至500 nm。美国 Palo Alto 研究中心[14]在 2003 年和 2004 年分别报道了全部用打印技术制作的以 poly(9,9′-dioctyl-fluorene-co-bithiophene)(F8T2)或 regioregular polythiophene(XPT)为有源层的晶体管和以 poly [5，5′-bis(3-dodecyl-2-thienyld-2，2′-bithiopheneg)]（PQT-12）为有源层、迁移率为 0.06 $cm^2/(V \cdot s)$、开关比为 10^6 的有机晶体管驱动阵列。他们通过预图案化源极和漏极，确定沟道的长度，然后将晶体管间的区域改性成不润湿区域，这样墨滴受限在沟道中既可以得到需要的沟道长度，又可以避免晶体管间的短路现象，为实现大面积、高精度晶体管组的制作提供了新思路。美国路易斯安那大学的 Cui 等[16]利用喷墨打印技术制作了以 Baytron-P 和聚苯胺为导电高分子以及以 poly（4-vinylphenol）（PVPh）为介电层的全聚合物电容器和 RC 滤波器电路。德国 Dresden 工业大学的 Plotner 等[17]研究了有源层 poly-3-octylthiophene（P3OT）的溶剂性质对打印 TFT 性能的影响。

喷墨打印技术在 PLEDs、太阳能电池或电子线路等方面有巨大的潜在应用，但是这些器件的寿命和效率极大地依赖于打印层的质量，对喷墨打印的液滴定位精度以及沉积薄膜的均匀性和厚度等提出了一定要求，许多关于可打印高分子的内在可能性和局限性等基础问题[20]还非常突出。本章将对高分子溶液在喷墨打印过程中主要存在的基本物理问题进行总结，主要包括：高分子的组成、结构、相对分子质量、浓度和溶剂及其组成等参数与溶液的可打印性能之间的关系；高分子及其溶液性质与喷墨打印过程中的高分子拉伸、液柱断裂形成主液滴和卫星液滴行为的关系；液滴在基底表面干燥形成薄膜的过程和形态控制。

2. 喷墨打印过程中的基本物理问题

高分子材料用于喷墨打印主要存在以下问题：首先是作为喷墨打印墨水的高分子溶液本身的性质，如高分子结构、组成、相对分子质量以及溶液浓度、溶剂的选择等对高分子溶液的表面张力、黏度和密度的影响，这将进一步影响高分子溶液在打印过程中的微流变性能；其次是可打印性高分子的液滴的动态形成过程，拉伸速率与高分子松弛时间的关系和高分子拉伸黏度对液滴形成的动力学影响规律；最后是液滴在基底上的铺展和干燥过程中，高分子的性质、基底性质、溶剂饱和蒸气压、环境蒸气压和温度以及打印条件等因素对形成的高分子薄膜的厚度、表面粗糙度、性质和形貌的影响，以及最终对有机电子器件性能的影响。

2.1 高分子溶液可打印性

作为喷墨打印墨水的高分子溶液，其黏度和表面张力是打印中的重要参数。

墨水的黏度必须足够低，而表面张力又必须足够高以此来保证液滴在喷嘴不会漏出。①高分子溶液的黏度：低黏度有利于墨水的装填，降低打印驱动电压，而高黏度有利于抑制卫星液滴的形成；②高分子溶液的表面张力：低表面张力也有利于墨水装填，降低驱动电压，同时易于均匀润湿基底，而高表面张力有利于减少墨水在喷嘴处的浸润现象，防止在喷头里形成气泡；所选溶剂对高分子的溶解性好，可以防止由于液滴在喷嘴外高速喷出时因高分子溶解性不佳而引起的溶质析出、喷嘴污染和堵塞现象的产生；另外，所选溶剂的沸点过低会导致高分子溶液在打印过程中在喷嘴处挥发过快而不可打印，可以通过选用对高分子溶解性好的沸点较高的溶剂或高沸点和低沸点共混的混合溶剂来进行打印。因此，可以选择合适的溶剂及配比以调控高分子溶液在黏度 3～20mPa·s、表面张力 20～70mN/m、流体和喷嘴材料接触角在 35°～65°的范围内进行高分子溶液的打印。喷墨打印首先要解决“第一液滴问题”[21]，即打印机喷嘴会被半干的墨水堵住导致无法正常打印。“第一液滴问题”是由墨水在喷嘴出口处蒸发而引起的，蒸发量依赖于喷嘴的空闲时间。尽管已经商业化的墨水和打印头中的“第一液滴问题”已经被减少到最低限度，但是对于性质随悬垂物质浓度变化极快的某些液体，如高分子溶液、胶体悬浊液及其他复杂液体，“第一液滴问题”可能很严重，对这些液体喷墨打印过程中液滴形成行为的研究很具有挑战性。

2.2 液滴形成动力学

由于高分子溶液的非牛顿流体性质，其显示出不同于传统牛顿流体的喷墨打印性能，图 1 中显示的是典型的牛顿流体和高分子溶液的液滴形成过程[22]。了解高分子及其溶液性质与喷墨打印过程中的高分子拉伸、液柱断裂形成主液滴和卫星液滴行为的关系，目的是从理论上解决改善高分子溶液打印效果的问题。

McCarthy 和 Molloy 等[23] 及 Bogy[24] 对牛顿射流进行了深入研究。Rayleigh[25]开创了对在非黏性媒介中的由表面张力驱动的非黏性射流的碎裂理论研究。利用线性稳定性分析，Rayleigh 发现直径为 d 的射流对任何具有波长大于射流周长（πd）的轴对称扰动都不稳定，并且这个最大波长（最快增长扰动的波长）为 $4.51d$。假设每个波长形成一滴液滴，Rayleigh 预测液滴的直径为 $1.89d$。Weber[26]将射流的黏度纳入线性稳定性分析，发现随着射流黏度的增大最大波长也会增大，预测液滴直径为 $1.90d$。虽然线性稳定性分析可以预测主液滴的尺寸，但是不能预测非线性现象，如卫星液滴的形成[27]。利用非线性稳定性分析，Yuen[28]首次预测了卫星液滴的形成。

对于黏弹性流体，流体的特征松弛时间（τ）也会影响射流的碎裂。与之相关的无量纲数是 Deborah number（De）。$De=\tau\dot{\varepsilon}$，其中 $\dot{\varepsilon}$ 为拉伸速率，De 必须超过 0.3～0.5 聚合物分子才能经历足够的变形，从平衡状态的卷曲构型转变

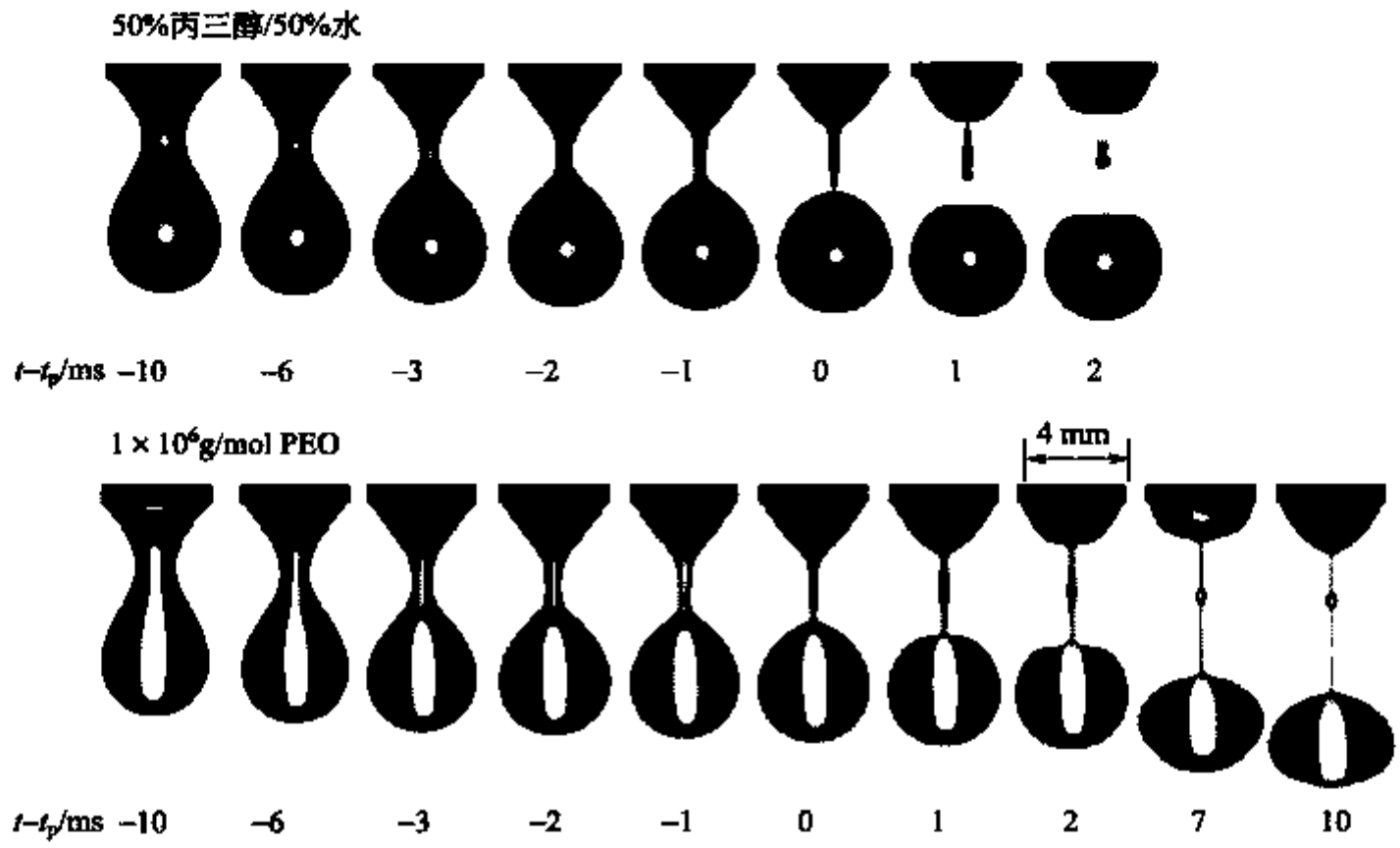


图 1 典型的牛顿流体和高分子溶液的液滴形成过程[21]

到伸展状态。牛顿流体的拉伸黏度是其剪切黏度的 3 倍，并且与拉伸速率无关。聚合物溶液的拉伸速率比其剪切黏度的 3 倍大，是拉伸速率的函数。柔性聚合物溶液表现出应变硬化或拉伸黏度随着拉伸速率增大[29]。应变硬化开始的拉伸速率称为临界拉伸速率 $\dot{\varepsilon}_{crit}$，与 $1/\tau$ 有关。当极限 $De\to0$ 时，流体表现得越像纯粹的黏性物质（牛顿流体），而当极限 $De\to\infty$ 时，流体表现得越像完全的弹性物质。流体的特征松弛时间 τ 随着聚合物相对分子质量和浓度变化，但是 De 由于拉伸速率是非定量的而不能预先测定。尽管黏弹性射流的碎裂成为众多实验研究的主题，但是在大多数情况下，黏弹性的定量是很困难的，这是因为聚合物的加入经常伴随着剪切黏度、表面张力或密度的变化。对黏弹性射流稳定性的影响有三点：初始阶段在喷嘴形成的未松弛应力引起扰动开始增长的迟滞，中段扰动增长的加快，末段拉伸应力增大引起的碎裂延迟。第一和第三个影响增大了射流的稳定性，而第二个影响降低了射流的稳定性。

Mun 等[30]研究的层状表面张力射流的聚合物溶液的碎裂是一个例外。聚合物溶液具有相似的剪切黏度、静态表面张力和密度，但是利用相反喷嘴流变仪得出不同的拉伸行为，其结果显示，聚合物相对分子质量和浓度显著影响碎裂长度和液滴尺寸。具有低表观拉伸黏度的流体与牛顿流体相比具有类似或更短的碎裂长度，而具有高表观拉伸黏度的流体具有更长的碎裂长度，在某些情况下会抑制卫星液滴的形成。

Walker 等[31]的研究表明，聚合物相对分子质量对破碎长度和卫星液滴的数

量起相反的作用，通常增加相对分子质量导致破碎长度的增长和卫星液滴数量的减少。在某些中间相对分子质量，加入聚合物降低卫星液滴的数量而不增大破碎长度。高相对分子质量聚合物可用来抑制卫星液滴的形成，并且会导致比卫星液滴还要小的次级液滴的形成。稀溶液和半稀溶液具有相同的破碎机理和液滴尺寸。在稀溶液到半稀溶液的区域内增大浓度会增长破碎长度和次级液滴的数量。

Cooper-White 等[22]研究了具有相似剪切黏度和表面张力但实质上黏弹性不同的一系列低黏度弹性流体的液滴形成动力学。低黏度流体在收聚区域的快速形成之前黏性和弹性应力不相干，而动力学是由惯性-表面张力平衡来控制的。临近碎裂半径的急剧降低引起这个位置的拉伸速率急剧增大。他们阐明，甚至在很稀的浓度下，聚合物分子在没有黏性影响的情况下临近收聚区域会被高度拉伸。与相应的牛顿流体相比，由于显著的分子拉伸，流体弹性应力增大，与表面张力相平衡而防止了流体的成颈碎裂。这种收聚区域的稳定性导致在喷嘴和初级液滴之间形成次级液滴的两条圆柱形细丝产生。换句话说，依靠聚合物的相对分子质量和浓度，收聚区域可能会形成单一的圆柱形细丝而不产生任何次级液滴。忽略特殊形貌，在这些圆柱形细丝中，弹性-表面张力保持平衡，半径随时间呈指数级降低，得到的有效松弛时间数量级比所有研究过的 PEO 溶液的 Zimm 松弛时间的数量级要高，仅当 c/c^* 为 0.01 时才接近于 Zimm 松弛时间。

Shi 等[32]、Zhang 与 Basaran[33]和 Wilkes[34]等研究了黏度对液滴形成和碎裂的影响。Zhang 和 Basaran 观察形成液滴的细丝直径和拉长的长度，以及形成初级和卫星液滴的体积，并系统研究了喷嘴的几何形状、流体流速、黏度和表面活性剂的影响。将水与 85%丙三醇溶液相比较，Zhang 和 Basaran 发现，碎裂前的初级细丝的长度随着黏度的增大而增加。黏度导致在变细的细丝中产生与表面张力相反的黏性压力，抑制表面振动，因此增长了初级细丝的存在期。另外，Brenner 等[35]发现，黏度对在液滴和细丝之间联结处即刻破裂前流体界面的形状有重要影响。表面张力也在液滴形成过程中起着相当大的作用，Zhang 和 Basaran 增加表面张力导致液滴在形成过程中呈现出球形，并且液滴的体积和联结处的液滴长度也会增大。流体流速和喷嘴的几何形状也会影响液滴的形成，较大口径的喷嘴和较高流速会形成较大的液滴。

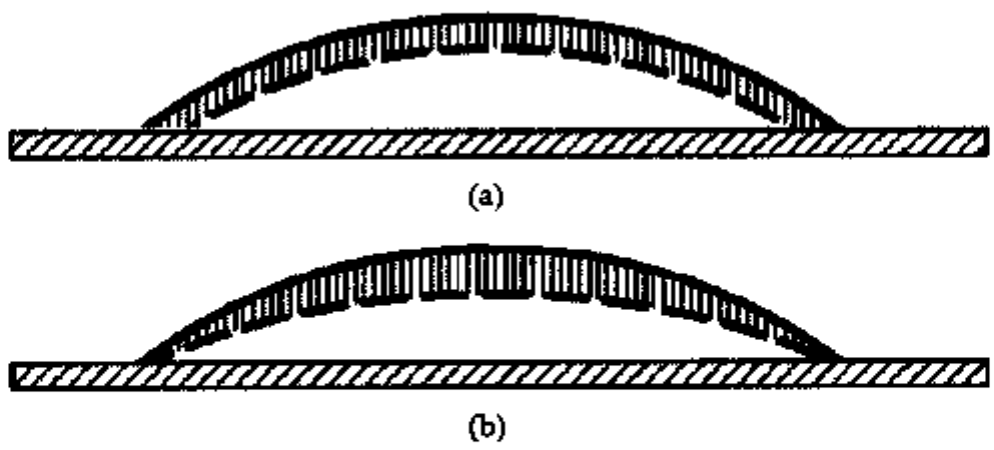
关于分子构型对高分子溶液喷墨打印性能的影响，Schubert 等[36]的研究中采用相对分子质量相近、分子构型分别为线形和六臂星形的聚甲基丙烯酸甲酯作为打印介质，通过对比发现，由于溶液中分子构型的改变导致的分子松弛时间的增加结合打印过程中的分子拉伸取向是引起细颈生长和破碎延迟的根本因素。

由以上的研究结果可见，打印及液柱自由断裂过程中的高速拉伸导致高分子拉伸取向，并且由于高分子的长松弛时间导致拉伸取向不能及时松弛，从而延长了液柱的断裂时间。延长的液柱退化又会形成卫星液滴或亚液滴等二级结构，从

而可能会影响溶液沉积图案的效果。以上结果表明，通过采用适当的相对分子质量和溶液浓度，选择分子构型，调节溶剂的溶解性等因素，达到缩短取向分子松弛时间的目的，是抑制高分子溶液在打印中形成细颈和卫星液滴的根本方法。

2.3 高分子薄膜表面形貌

在液滴蒸发形成薄膜的过程中，主要有恒定接触角和恒定接触面积两种形式，如图 2 所示。其中，图 2（a）为恒定接触角模式，图 2（b）为恒定接触面积模式。对于高分子等溶液的液滴，由于溶液中的溶质存在的自固定作用，液滴一般会选择恒定接触面积的蒸发形式。在这种干燥形式下，液体中的溶质在液滴的边缘沉积并形成环状形貌，该形貌被称为“咖啡环”现象。在喷墨打印聚合物溶液用于有机电子领域时，也需要在打印并干燥后形成均匀的薄膜，否则会造成短路或电性能不均匀等。



(a)

(b)

图 2 液滴蒸发模式示意图

对液滴蒸发并形成环状沉积图案的问题，Deegan[37~39]等进行了一系列的研究。他们发现，在环状沉积的形成过程中，溶质扩散、重力、电场和温度梯度都不是决定性的因素，而在液滴蒸发过程中，在不同的区域蒸发速度和界面改变速度的不匹配才是决定性的因素。环状沉积形成的首要条件是液滴边缘由于表面性质或杂质等原因固定在基底表面上，并随着液滴的蒸发不发生位置的改变；另外，需要边缘的蒸发速度大于中心的蒸发速度。由于液滴边缘蒸发速度快，需要中心区域的液体流向边缘进行补充，从而形成由内向外的径向流动，并带动溶质向边缘迁移并沉积形成环状结构。Shimomura 等[40]采用三线沉积的方法，通过调节沉积溶液的浓度、沉积的速度等条件，得到多种材料的具有不同形貌的大面积图形。Velev 等[41]采用微米和纳米粒子的悬浊液进行沉积，通过调节粒子浓度和沉积速度，得到了具有不同晶型结构的聚苯乙烯微球的光子晶体，并且不同堆积形式的光子晶体具有不同的光学禁带位置。Moon 等[42]通过打印单分散的微球乳液也在液滴中快速组装形成了具有半球状形貌的光子晶体结构。Russell 等[43]

则充分利用液滴蒸发过程中产生的径向流动，使自组装的嵌段共聚物在较大的范围内发生取向，形成规则排列的嵌段共聚物柱状结构。这些试验不仅利用了Deegan等提出的液滴蒸发的理论，也证明了他们模型设计的正确性。

虽然Deegan等对液滴蒸发过程中环状图形的形成给出了合理的解释，但是对于液滴的蒸发解释和内部流动行为表征还缺少必要的理论。Fische等[44]首先采用润滑理论对液滴蒸发过程中的内部流动速度场分布做出了描述。他们设计了中心蒸发和边缘蒸发的模型，发现了在两种蒸发条件下不同的形貌，类似于Deegan在试验中的描述；同时，他们也对这一现象形成时液滴内部的流动速度场分布给出了描绘，从而使液滴蒸发形成不同图案的驱动过程有了一个更直观的描述。同时，他们在文章中还提出了毛细数的概念，毛细数反映了液体黏度和表面张力的比值。在毛细数大的时候，液体黏度相对于表面张力很大，液体流动不足以补偿不同区域蒸发液体的损失，也就是说，不足以形成溶质的完全迁移，因此更容易形成溶质分布均匀的图案；相反，毛细数减小，形成的溶质沉积图案的分布反差会增加。这也为在液滴蒸发过程中如何控制最终的薄膜形貌提供了一个理论上的指导。

Hu等[45]采用有限元模型的方法，对液体在蒸发过程中的行为，包括边缘固定的液滴在蒸发过程中的表面蒸气浓度分布、表面蒸气通量分布、表面蒸发速度进行了深入的探讨，得到与试验事实符合得很好的理论结果。他们在试验中采用半径在1mm以下的小液滴作为研究对象，在该条件下可以忽略重力对液滴形状的影响，认为液滴处在球面形状，应用有限元方法得到了液滴表面的蒸发通量分布，得到了具有和试验及Deegan等的结果符合得很好的方程表述形式。给出的液滴表面的蒸发速度的方程表达式为

$$-m(t) = -\pi RD(1-H)c_v(0.27\theta^2 + 1.30)$$

式中，R为液滴接触面半径；D为蒸气在介质中的扩散系数；H为相对湿度；θ为接触角。该方程反映出在接触角较小的条件下，液滴蒸发速度趋于恒定，而这与试验事实是相符的。

对液滴蒸发过程中内部流动的描述是理解溶液中溶质向薄膜转化过程和形成薄膜形貌的关键。Hu等[46]又通过润滑解析法和有限元方法对液体内部的流动场进行了分析，得到了在忽略Marangoni效应造成的表面流动的情况下液体内部流动场的分布图形表示，为液滴内部流动和干燥过程中的行为提供了一种分析方法。同时，Hu等[47]也采用有限元方法研究了Marangoni压力造成的液滴内部对流等问题，发现温度梯度场形成的Marangoni压力可以形成很强的对流，并且流动的形式和接触角数值有密切的关系。但是微量表面活性剂的加入可以抑制这种对流的发生。因此，在试验中，不确定的污染物可以在很大程度上削弱蒸发过程中温度梯度场造成的流动，减小对流。同时，这也为我们加入表面活性剂防止

这种对流提供了一种定量依据。以上的一系列工作为我们理解液滴的蒸发和内部流动以及早期试验得到的实验现象提供了一个更直观的说明和定量的解释。

以上对于液滴蒸发行为的研究都是基于尺寸在毫米的小液滴的研究结果，对于喷墨打印形成的液滴，由于尺寸的减小，在模型的设计中，重力影响、温度场分布等因素将更加理想化，因此更能适合以上的理论结果。但是以上的结果都是将静止液滴作为研究对象，而喷墨打印是一个动态过程，打印形成薄膜图案的过程还涉及许多液滴从喷射至沉积后达到平衡状态的松弛时间问题，Ikegawa等[48]也在相关文章中对其进行了论述。

3. 结　论

综上所述，喷墨打印作为一种叠加技术，其所具有的低成本、高效率等优点使其在有机电子器件加工等领域内是很有潜力的加工技术。但是对于高分子溶液从喷嘴打出到最终在基底上形成高分子薄膜的转化过程中存在的墨水可打印性、液滴形成动力学以及最终形成高分子薄膜的质量等许多的基本问题都有待解决。随着理论研究的深入和技术的进步，我们相信喷墨打印技术在图案化有机电子材料方面将是一个重要的方向。

参 考 文 献

[1] Gans B J, Duineveld P C, Schubert U S. Advanced Materials, 2004, 16: 203～213

[2] Holdcroft S. Advanced Materials, 2001, 13: 1753～1765

[3] MacBeath G, Schreiber S L. Science, 2000, 289: 1760～1763

[4] Pardo L, Wilson W C Jr, Boland T. Langmuir, 2003, 19: 1462～1466

[5] Calvert P. Chemistry of Materials, 2001, 13: 3299～3305

[6] Danzebrink R, Aegerter M A. Thin Solid Films, 1999, 351: 115～118

[7] Guo T F, Chang S C, Pyo S, Yang Y. Langmuir, 2002, 18: 8142～8147

[8] Hebner T R, Wu C C, Marcy D, Lu M H, Sturm J C. Applied Physics Letters, 1998, 72 (5): 519～521

[9] Bharathan J, Yang Y. Applied Physics Letters, 1998, 72 (21): 2660～2662

[10] Chang S C, Bharathan J, Yang Y. Applied Physics Letters, 1998, 73 (18): 2561～2563

[11] Chang S C, Liu J, Bharathan J, Yang Y, Onohara J, Kido J. Advanced Materials, 1999, 11 (4): 734～737

[12] Yang Y, Chang S C, Bharathan J, Liu J. Journal of Macromolecular Science-Materials in Electronics, 2000, 11 (2): 89～96

[13] (a) Sirringhaus H, Kawase T, Friend R H, Shimoda T, Inbasekaran M, Wu W, Woo E P. Science, 2000, 290 (5499): 2123～2126; (b) Kawase T, Sirringhaus H, Friend R H, Shimoda T. Advanced Materials, 2001, 13 (21): 1601～1605; (c) Stutzmann N, Friend R H, Sirringhaus H. Science, 2003, 299 (5614): 1881～1884; (d) Sirringhaus H, Kawase T, Friend R H. MRS

Bulletin, 2001, 26 (7): 539～543
[14] Arias A C, Ready S E, Lujan R et al. Applied Physics Letters, 2004, 85 (15): 3304～3306
[15] Paul K E, Wong W S, Ready S E, Street R A. Applied Physics Letters, 2004, 83 (10): 2070～2072
[16] (a) Chen B, Cui T H, Liu Y, Varahramyan K. Solid State Electronics, 2003, 47 (5): 841～847; (b) Liu Y, Cui T H, Varahramyan K, Solid State Electronics, 2003, 47 (9): 1543～1548
[17] Plotner M, Wegener T, Richter S et al., Synthetic Metals, 2004, 147 (1～3): 299～303
[18] 汪敏, 王萌, 武猛, 刘天西. 高分子材料科学与工程, 2007, 23 (2): 9～13
[19] Gao C, Huang S X, Chen L. Journal of Inorganic Materials, 2004, 19 (4): 714～722
[20] 邢汝博, 丁艳, 韩艳春. 分子科学学报, 2007, 23 (2): 75～81
[21] Dong H, Carr W W. Review of Scientific Instruments, 2006, 77: 085101
[22] Tirtaatmadja V, McKinley G H, Cooper-White J J. Phys Fluids, 2006, 18 (4): 043101
[23] McCarthy M J, Molloy N A. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1974, 7: 1
[24] Bogy D B. Annual Review of Fluid Mechanics, 1979, 11: 207～228
[25] Rayleigh J S W. Proceedings of the Royal Society of London, 1878, 10: 4
[26] Weber C. Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik, 1931, 11 (2): 136～154
[27] Donnelly R J, Glaberson W. Proceedings of the Royal Society A, 1966, 290: 547
[28] Yuen M C. Journal of Fluid Mechanics, 1968, 33: 151～163
[29] De Gennes P G. Journal of Chemical Physics, 1974, 60: 5030～5042
[30] Mun R P, Byars J A, and Boger D V. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 1998, 74: 285～297
[31] Christanti Y, Walker L M. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2001, 100: 9～26
[32] Shi X D, Brenner M P, Nagel S R. Science, 1994, 265: 219～222
[33] Zhang X G, Basaran O A. Physics of Fluids, 1995, 7: 1184～1203
[34] Wilkes E D, Phillips S D, Basaran O A. Physics of Fluids, 1999, 11: 3577～3598
[35] Brenner M P, Eggers J, Joseph K, Nagel S R, Shi X D. Physics of Fluids, 1997, 9: 1573～1590
[36] De Gans B J, Xue L J, Agarwal U S, Schubert U S. Macromolecular Rapid Communications, 2005, 26 (4): 310～314
[37] Deegan R D, Bakajin O, Dupont T F, Huber G, Nagel S R, Witten T A. Nature, 1997, 389: 827～829
[38] Deegan R D, Bakajin O, Dupont T F, Huber G, Nagel S R, Witten TA. Physical Review E, 2000, 62: 756～765
[39] Deegan R D. Physical Review E, 2000, 61: 475～485
[40] Yabu H, Shimomura M. Advanced Functional Materials, 2005, 15: 575～581
[41] Prevo B G, Velev O D. Langmuir, 2004, 20: 2099～2107
[42] Ko H Y, Park J, Shin H, Moon J. Chemistry of Materials, 2004, 16: 4212～4215
[43] Kimura M, Misner M J, Xu T, Kim S H, Russell T P. Langmuir, 2003, 19: 9910～9913
[44] Fische B J. Langmuir, 2002, 18: 60～67
[45] Hu H, Larson R G. Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106: 1334～1344
[46] Hu H, Larson R G. Langmuir, 2005, 21: 3963～3971
[47] Hu H, Larson R G. Langmuir, 2005, 21: 3972～3980
[48] Ikegawa M, Azuma H. JSME International Journal B, 2004, 47 (3), 490～496

聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料在剪切作用下的形态发展与结构变化

傅　强　王　柯

（四川大学高分子科学与工程学院，高分子材料与工程国家重点实验室　成都　610065）

1. 简　　介

从 1987 年日本丰田中央研究院[1]关于尼龙 6/蒙脱土纳米复合材料的研究被报道以来，在高分子学术界中逐渐兴起了一股研究和制备聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料的热潮。聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的突出特点在于层状硅酸盐具有很大的径厚比（aspect ratio），不同的层状硅酸盐的径厚比在几十到几千之间，而其厚度只有 1nm。这使硅酸盐片层具有很强的纳米尺寸效应和吸附能力，制得的纳米复合材料在不损失透明性、韧性的基础上能够显著改善材料的强度、阻燃性能、热性能以及阻隔性能，这是通过其他的改性方法很难实现的。根据聚合物与层状黏土的相容性以及黏土片层在聚合物基体中的分散情况，制得的复合材料的结构可以有三种情况，如图 1 所示。当聚合物不能插层于硅酸盐片层之间时，得到的复合材料是相分离的，类似于普通的无机粒子填充的复合材料。当聚合物插层于硅酸盐片层之间形成纳米复合材料时，得到两种结构：一种是插层型结构；另一种是剥离型结构。在插层型纳米复合材料中，聚合物进入硅酸盐层间，硅酸盐片层被胀开，形成有序性很强的结构；在剥离型纳米复合材料中，硅酸盐片层之间的结合力被破坏，以单片层的形式均匀地分散于聚合物基体中。

在很多研究报道中，对于聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料所具有的优异性能，通常都将其归因于这类复合材料中的特殊的纳米级结构（如前面所述的插层型结构和剥离型结构）[2]，或者是由于基体聚合物与层状黏土之间强烈的相互作用所致[3~5]。为了实现层状纳米粒子在聚合物基体中的均匀分散以及获得高度的插层型结构或剥离型结构，溶液混合法和原位聚合法是两种非常有效的方法。但这两种方法却存在着效率低、成本高、环境友好性差等缺点，不适合大规模推广应用。在这种背景下，一种简便、有效的熔体插层法被广泛地采用。熔体插层法可简单概述为：在基体聚合物的玻璃化转变或熔点以上的温度条件下，通过剪切力场作用制备得到插层型或剥离型的纳米复合材料。剪切场无疑在其中发挥了至

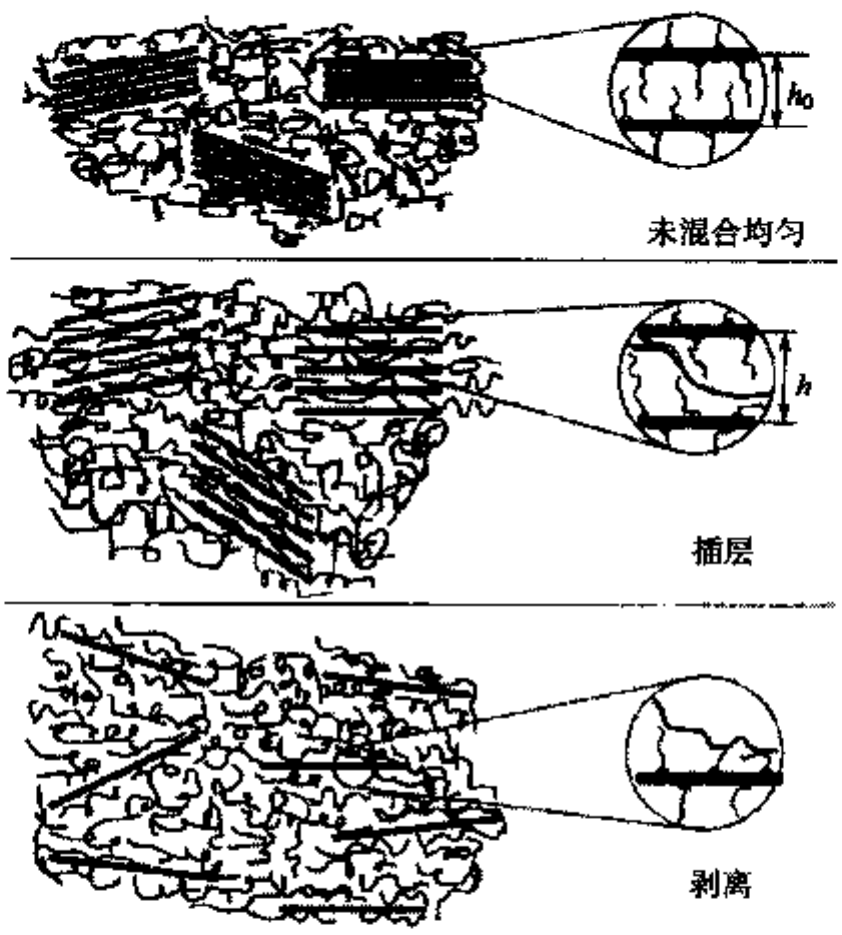


图 1 聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料的三种典型微观结构示意图

关重要的作用，其主要作用如下：①加速聚合物基体与硅酸盐纳米粒子间的质量交换过程，实现纳米粒子在聚合物中的均匀分散；②外加剪切力场所施加的能量降低了大分子链插入硅酸盐层间所需克服的能垒；③剪切流动场中的速度差所造成的剪切作用力将硅酸盐单片层从其堆积体（tactoid）上剥离下来。此外，近来的一些研究表明，在注塑成型、拉膜、吹塑、牵丝等引入了剪切场的加工过程中，剪切作用很容易造成高度的取向结构，包括硅酸盐粒子和聚合物晶体的取向，而高度的取向结构往往能够显著提高拉伸性能、阻隔性能、导电性能和热稳定性。由此可见，剪切场下聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的形态结构发展研究对于采用熔体加工法制备纳米复合材料具有重要的意义，应给予足够的重视。

本章选择了三个方面对剪切场下聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的形态结构发展这一主题的近期研究进展进行了以下的总结和评述：①聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料在剪切场中的流变响应行为；②层状硅酸盐纳米粒子在剪切场中的分散和剥离；③聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料在剪切场作用下形成的取向结构。以下分三个方面的论述中还包括了本课题组以聚丙烯/有机蒙脱土纳米复合材料为研究对象在这一研究方向上所取得的成果。

2. 聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料在剪切场中的流变响应行为

动态熔体流变仪能够将所期望的剪切条件（应变、应力、剪切速率、时间、温度等）准确且稳定地施加到所研究的对象上，是研究聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料对剪切场相应行为的有效工具。自从聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料中的结构与流变的关系开始被 Krishnamoorti 和 Giannelis 等[6,7]研究以来，这类复合材料在各种剪切场中的流变行为都得到了相应的研究。许多独特而有趣的流变现象被报道出来。这些独特的现象显然是反映了纳米复合材料的结构特征，如纳米级的插层型结构或剥离型结构、不等规黏土片层的择优取向和由层状纳米粒子所组成的介观填料网络结构。下面是一些具有代表性的研究成果。

Ren 等[8,9]研究了插层型无规苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物/有机化黏土纳米复合材料的非线性黏弹行为。与对应的聚合物基体相比，更强的剪切变稀效应被发现，这是由于层状硅酸盐粒子对大振幅剪切变形的敏感响应性造成了其会沿着剪切方向取向而形成高度等规的取向结构。如图 2 所示，纳米复合材料在整个检测频率范围内的储能模量和损耗模量在经历了大振幅剪切变形后都比未剪切前有明显的降低。Lele 等[10]通过 rheo-X 射线衍射装置实时地研究了间规聚丙烯/黏土纳米复合材料在往复剪切场中的取向行为以及剪切停止之后的解取向动力学。这项研究给出了聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料中流变-微观结构之间联系的直接证据。他们的结果清楚地表明了黏土堆积体在剪切作用下容易进行取向，并且

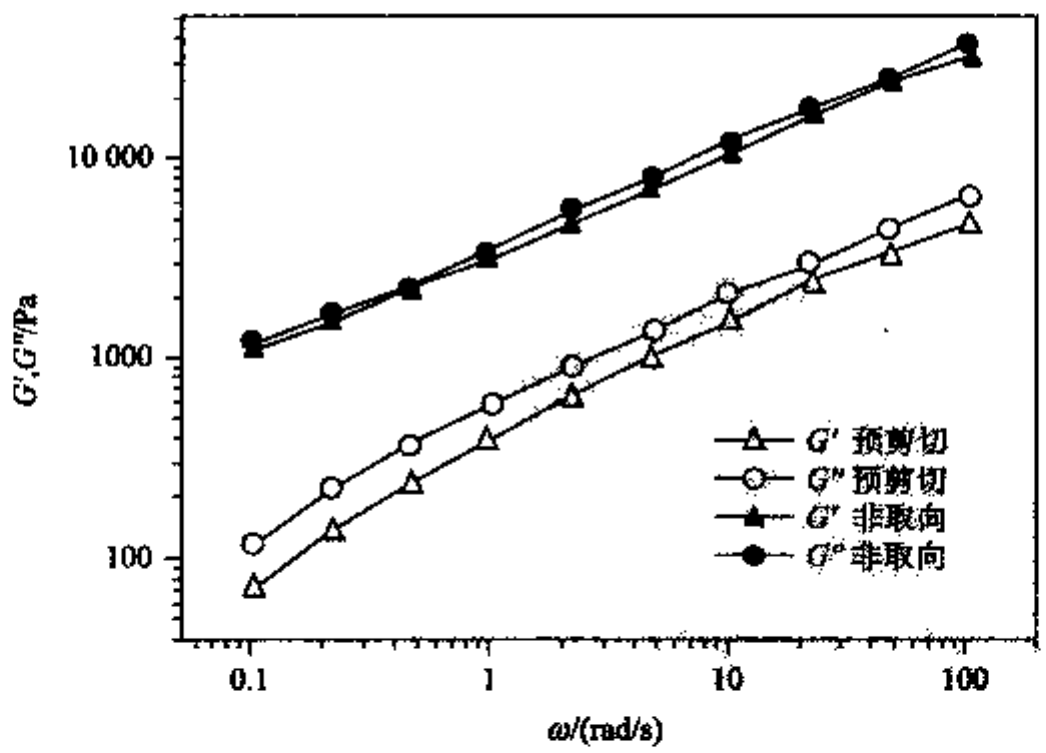


图 2 大应变往复剪切造成流变性能的显著降低

在经历了一个从高熔体黏度到低熔体黏度的屈服转变之后取向度明显增加。此外，研究发现，层状纳米粒子沿剪切流动方向取向所引起的流变特征及熔体弹性与填料含量无关[11]。纳米复合材料的解取向动力学表现为非布朗运动行为，并且与熔体温度、纳米粒子的尺寸和化学特征、聚合物基体的黏弹性和相对分子质量无关。在插层型聚苯乙烯/黏土纳米复合材料中，剪切变稀程度是与填料的含量成正比的，即在高黏土含量下剪切变稀的趋势表现得更加明显[12,13]。与对应的不相容的复合材料相比，均匀分散的 PEO/黏土纳米复合材料显示出了更高的零剪切黏度（这是表征熔体开始流动难易程度的一个非常有效的指标）和更加明显的剪切变稀趋势[14]。

相对于在插层型聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料中所表现出来的常规的剪切变稀行为，Krishnamoorti 等[15]发现了剥离型的末端固定纳米复合材料的一种比较独特的剪切增稠行为（应变硬化）。纳米复合材料熔体的复合黏度并不是像常规聚合物熔体那样随着应变的增大而减小，反而是有非常明显的提高，并且剪切速率越小应变硬化的趋势越明显。对于出现这种奇特的剪切增稠现象，其原因可能是由于聚合物大分子链在硅酸盐片层表面高的接枝密度使得分子链在响应剪切变形过程中要被拉紧并在超过了某一临界变形幅度后才能开始滑移（流动）而造成的。Okamoto 等[16]将聚丙烯/黏土纳米复合材料在单轴拉伸变形过程中所表现出来的应变硬化和抗流变特性与黏土片层独特的取向结构联系起来。在单轴拉伸过程中，黏土片层是在垂直于拉伸的方向上进行排列，从而通过黏土片层边界与层面间的相互作用而形成一种所谓的“卡片屋”结构以实现熔体黏度的增强。

采用所谓的逆向剪切流变试验[17]能够证实由层状纳米粒子所组成的逾渗网络结构的存在。这种逆向剪切流变试验的步骤是：首先使熔体在一定剪切速率下进行稳态剪切，然后将熔体在静止的条件下放置不同的时间，最后再让熔体经受与原来相同速率的剪切，但是剪切方向是与原来方向相反的。在逆向剪切过程中，剪切应力随时间的变化被记录下来。从图 3 中可见，应力过冲现象在应力随逆向剪切时间变化的曲线中很明显，并且应力过冲的程度是随着熔体被静止的时间的延长而增强的。这个规律在液晶熔体中也曾经被发现过，因此这种特殊的对瞬时应力的响应行为正好说明了聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料熔体中的黏土粒子可以因为长程的相互作用而形成类似液晶的有序结构，即逾渗的填料网络结构。这种长程的相互作用可能是由于层状纳米粒子之间的静电相互吸引而造成的，因为在硅酸盐片层的边缘存在有正电荷而在表面上具有负电荷。本课题组通过结构恢复试验来阐述聚丙烯分子链在填料网络之中的受限运动和松弛方式[18]。图 4 反映了不同有机蒙脱土含量的聚丙烯基纳米复合材料在经历稳态剪切后的弹性模量的恢复过程。由于在纳米复合材料中含有逾渗填料网络结构，其结构恢复过程具有两个显著的特征：①取向结构的松弛过程是一种受阻碍的松弛；②具有

较高的结构恢复能力。根据流变试验的结果，我们提出：逾渗填料网络可以通过蒙脱土片层对聚丙烯分子链的强烈结合作用引起聚丙烯分子链在剪切场下的协同运动，从而造成纳米复合材料取向结构的受限松弛行为和较高的结构恢复能力。

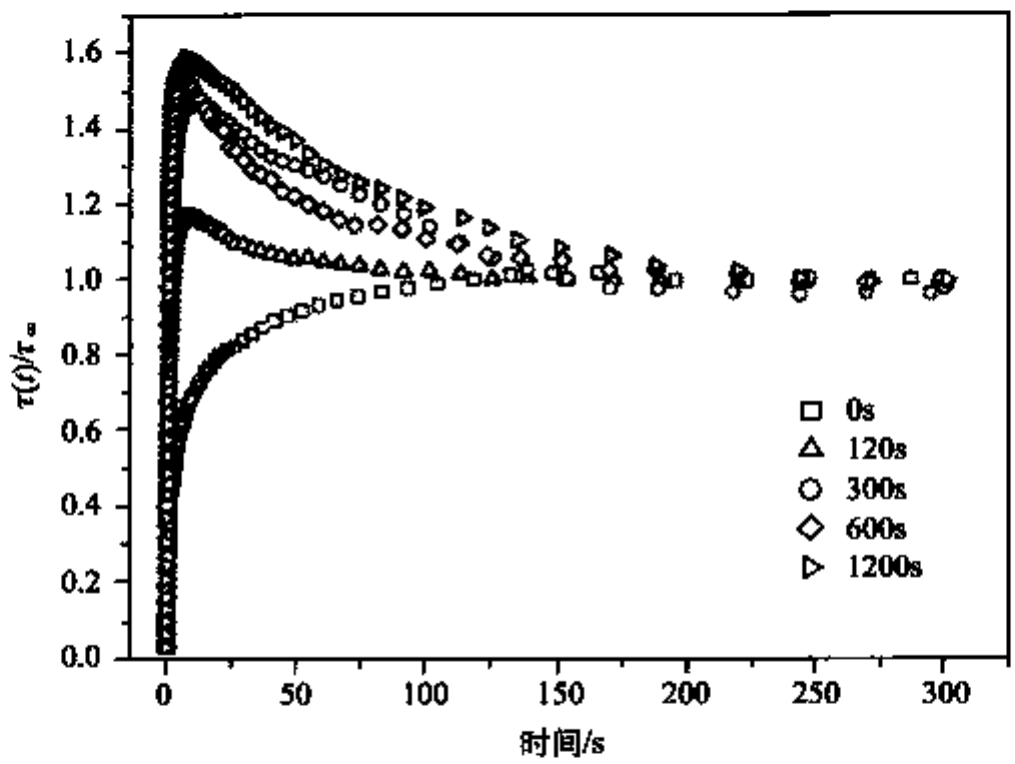


图 3 经历不同的静置时间后纳米复合材料熔体对逆向剪切场的瞬时应力响应行为

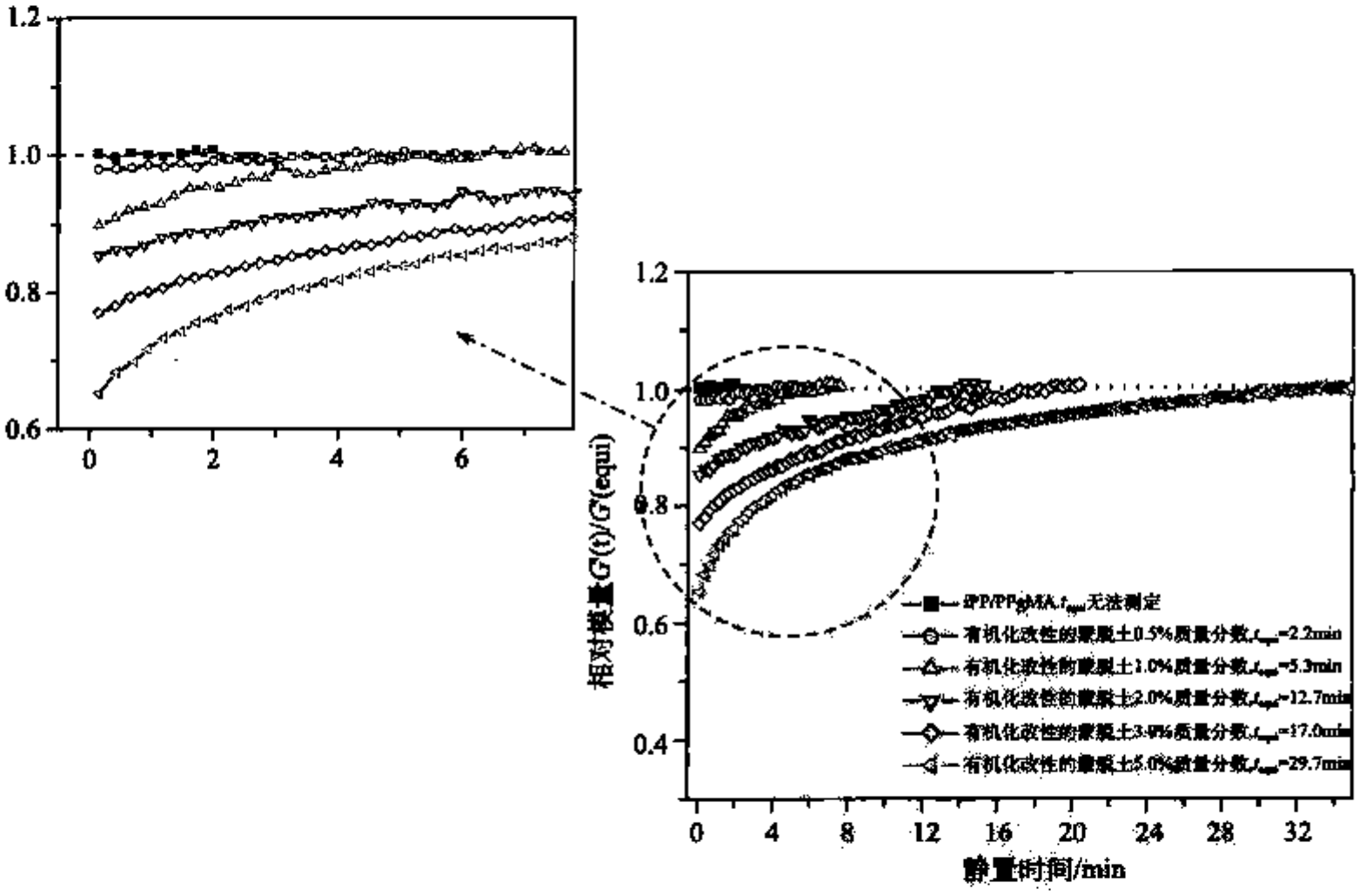


图 4 聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料经历稳态剪切后的结构恢复行为

3. 层状硅酸盐纳米粒子在剪切场中的分散和剥离

在许多采用熔体插层法制备聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的研究中都将注意力集中到层状硅酸盐表面的修饰和改性、分子与界面设计、添加相容剂等方面，以此来增加聚合物和黏土的相互作用，达到通过熔体插层法制备纳米复合材料和设计不同的纳米级分散形态的目的。对于能够进行熔体插层的大多数聚合物来说，在制备过程中都必须对其施加一定的剪切作用，剪切作用对于形成的纳米复合材料的结构和硅酸盐片层的分散也会有很大的影响。在剪切作用下层状黏土粒子的分散形态发展研究已引起了越来越多的研究者的兴趣。图 5 为在剪切场中黏土片层从 tactoid 边界剥离下来的示意图，而在剪切场中典型的黏土分散形态如 TEM 照片所示，大的层状 tactoid 颗粒被无数的单独分散的片层所包围。

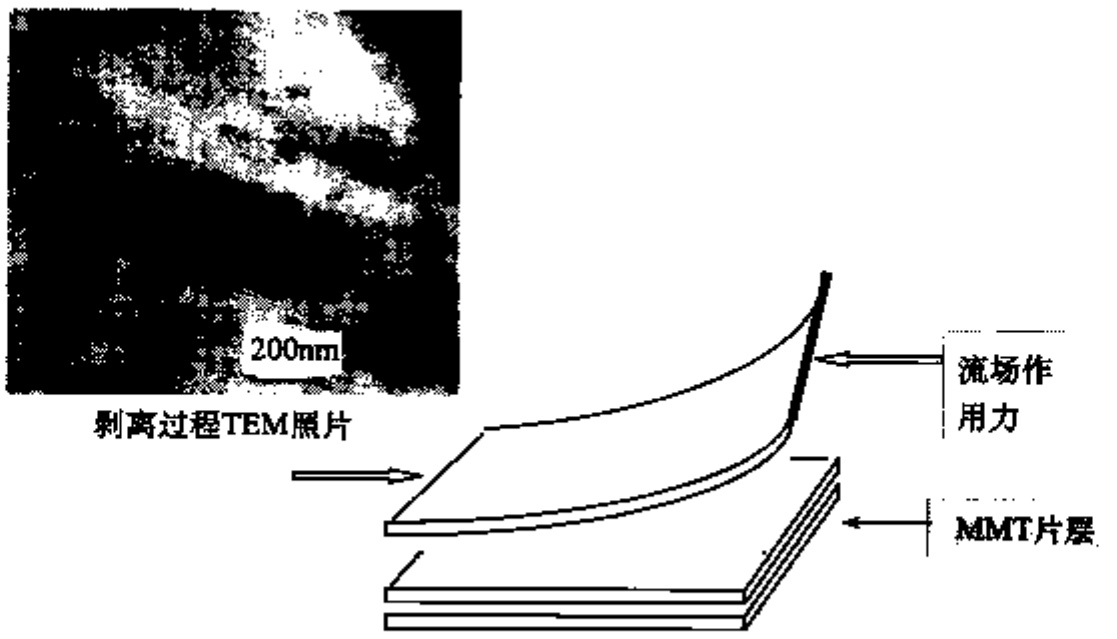


图 5　蒙脱土片层在剪切场作用下发生剥离的示意图

Paul 等[19]的研究大致描述出了层状硅酸盐粒子在加工剪切场（熔融挤出）中的形态发展过程。大尺寸的初级有机黏土粒子首先在剪切作用下发生破碎，变成一个个独立的 tactoid，如图 6（a）所示；具有较厚尺寸的 tactoid 在剪切作用下会进一步发生变形，直至滑移、开裂，分成数个小的 tactoid，如图 6（b）所示；最后，通过扩散作用，聚合物分子链会插层进入到 tactoid 的各层间，使片层之间的结合作用力减弱，利于剪切力将片层从 tactoid 边缘一片一片剥离下来，直至获得高度解离的纳米结构，如图 6（c）所示。Dennis 等[20]对熔融加工过程中的挤出机类型和螺杆设计对蒙脱土片层在尼龙 6 中的剥离和分散程度的影响进行了深入的研究，证实了加工过程和表面的化学改性同样重要。他们认为，熔体插层制备的纳米复合材料的剥离和分散涉及三种情况，如图 7 所示。只有在聚合

物和黏土之间有一定相互作用的情况下，加工过程对黏土在聚合物中的剥离和分散的影响才能够明显表现出来，不同的加工条件可以得到剥离型或插层型结构。

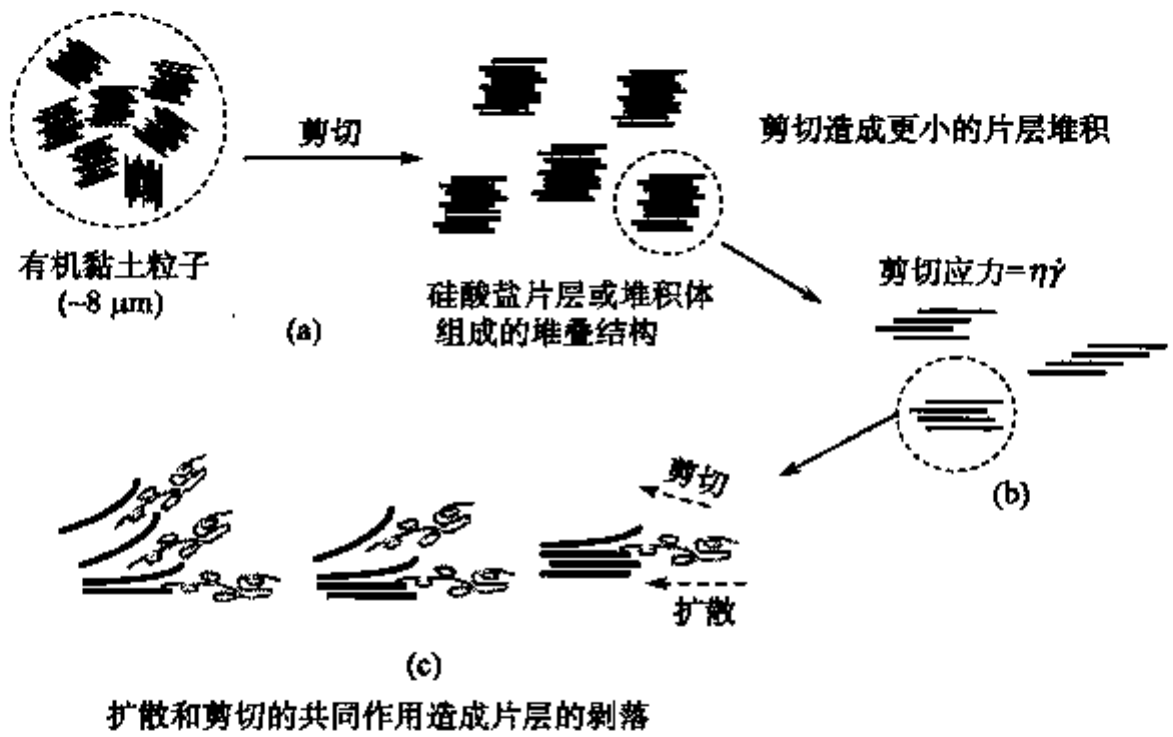


图 6 层状硅酸盐纳米粒子在剪切场中的结构发展示意图

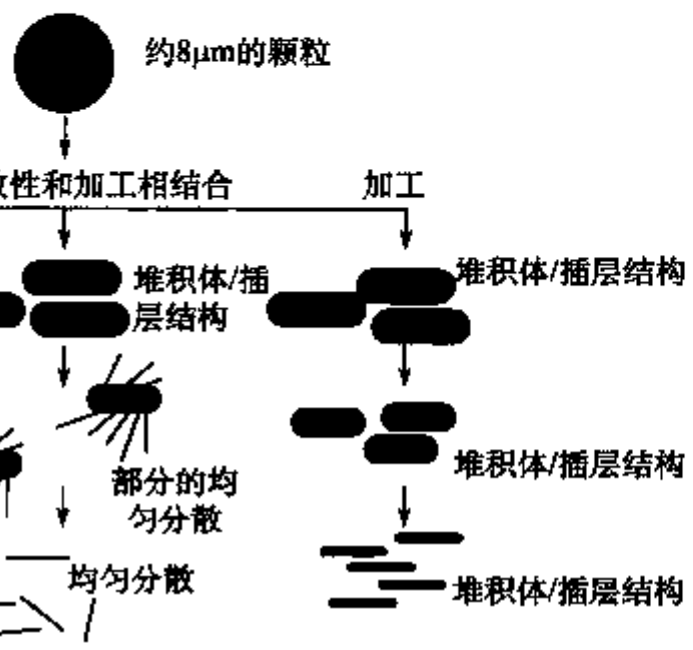


图 7 涉及化学改性与加工条件的三种制备聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料方案

通常都认为硅酸盐片层要是能够呈剥离形态均匀地分散在聚合物基体中，就可以大幅度提高材料的性能[21,22]。所以，聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的结构控制和促进黏土 tactoid 剥离的研究一直以来都受到广泛的关注[23~25]。在前面已经提过，理想的解离结构是跟基体聚合物与有机化黏土间强烈的相互作用分不开的。因此，剥离结构就可以比较容易地通过熔体加工手段在极性聚合物/层状有机黏土纳米复合材料中获得，这是由于在聚合物上的极性基团，如聚酰胺[26,27]、聚酯[28]和聚乙烯醇[29]，会与黏土片层表面发生强烈的相互作用。反

之，当把非极性的聚烯烃作为基体聚合物时，只能够获得插层或部分插层/部分剥离型纳米复合材料。为了提高硅酸盐片层在聚烯烃/有机黏土纳米复合材料中的分散和解离程度，通常的做法是改善两组分的相容性，如通过加入相容剂[30,31]或采用新的插层剂[32,33]来提高聚烯烃和有机黏土间的化学亲和性，但很少把注意力放到提高剪切力[34]和优化加工条件[20]上来，以便获得具有高度剥离结构的聚烯烃/有机黏土纳米复合材料。这是研究者们在今后的研究中应给予足够重视的地方。本课题组在弥补这一研究缺陷上做了一些尝试，侧重点放在以下两个方向上：第一，深入了解化学相容性和剪切对黏土在聚丙烯基体中分散的协同作用[35]；第二，考察注塑过程中往复剪切力引起的纳米复合材料的多层次分散结构[36]。为了实现第一个研究目标，原始的蒙脱土和有机化改性的蒙脱土分别与粉末聚丙烯物理混合，不经过熔融挤出，直接在动态保压中制备注塑样条。通过比较不同化学改性条件和不同注塑条件的各个样品中蒙脱土的分散和剥离情况来确定化学改性的作用和剪切的作用。我们的研究结果表明，化学相容性和剪切对于决定黏土能否在聚合物基体中均匀地分散是非常重要的，而且采用动态保压经过一步法直接制备得到的 iPP/黏土纳米复合材料注塑样条具有优异的抗冲击性能。对于第二个研究目标，在用动态保压法制备的 PP/黏土纳米复合材料中第一次发现了黏土的加速剥离现象。结合 WAXD 和 TEM 这两种研究手段，证实蒙脱土的分散程度和剥离程度从皮层到芯层有明显提高。延长的动态加工时间、逐渐生长的固化前端、增加的熔体黏度和剪切放大效应被用于解释在样品中心区域发生的高度剥离。研究结果表明，只有达到某一临界的剪切应力值才能实现将黏土粒子破碎成剥离结构。这一观点至少能够被用来部分地解释为什么在常规加工得到的非极性聚合物/黏土纳米复合材料中通常所观察到的都是插层结构。

4. 聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料在剪切场作用下形成的取向结构

众所周知，层状硅酸盐纳米粒子所具有的高长径比使其对剪切场具有很强的响应性，硅酸盐纳米粒子会很容易地发生择优取向，即沿着剪切流动方向进行排列，这一特性已经在很多涉及剪切作用的纳米复合材料的制备过程中得到了证实，如纳米复合材料纤维[37~39]、流延薄膜[40,41]、压模成型板材[42]、挤出粒料[43]和注塑样条[44,45]等。在各种聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料中，黏土纳米粒子的取向微结构可以被分别描述为：在纤维中不等规的有机黏土片层沿着拉伸轴方向进行排列；有机黏土片层平铺在流延膜内，即黏土片层表面与膜面平行；通过挤出和注塑成型方法制备的纳米复合材料中硅酸盐粒子会沿着剪切流动方向发生择优取向。有趣的是，加入了硅酸盐纳米片层能够大幅度提高聚合物基体的

取向程度，Cakmak 等[46]提出了所谓的剪切放大机理来解释这一现象，如图 8 所示。在具有不同速度的两个片层之间的距离非常微小，在两个片层之间就会存在很大的速率梯度，使分子链在其中受到强的剪切作用，从而获得很高的取向程度。提高纳米复合材料的取向程度，是提高这类复合材料拉伸性能、热稳定性能、传导性能和阻隔性能的有效手段。最近，黏土取向对聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料性能提高的影响已经在聚丙烯/有机黏土[47,48]、高密度聚乙烯/云母[49]和尼龙 6/有机黏土[50,51]等体系中开展。例如，Shah 等[52]通过试验证明了在 PVDF/有机黏土纳米复合材料中有机黏土粒子和聚合物基体在拉伸的作用下发生取向是提高拉伸过程中能量耗散的本质机理，增加的能量耗散使复合材料的韧性得到了显著提高。我们的研究也证实纳米复合材料的取向对于拉伸性能的提高无疑是起着积极作用的，高取向程度对应着优异的拉伸性能[53]。

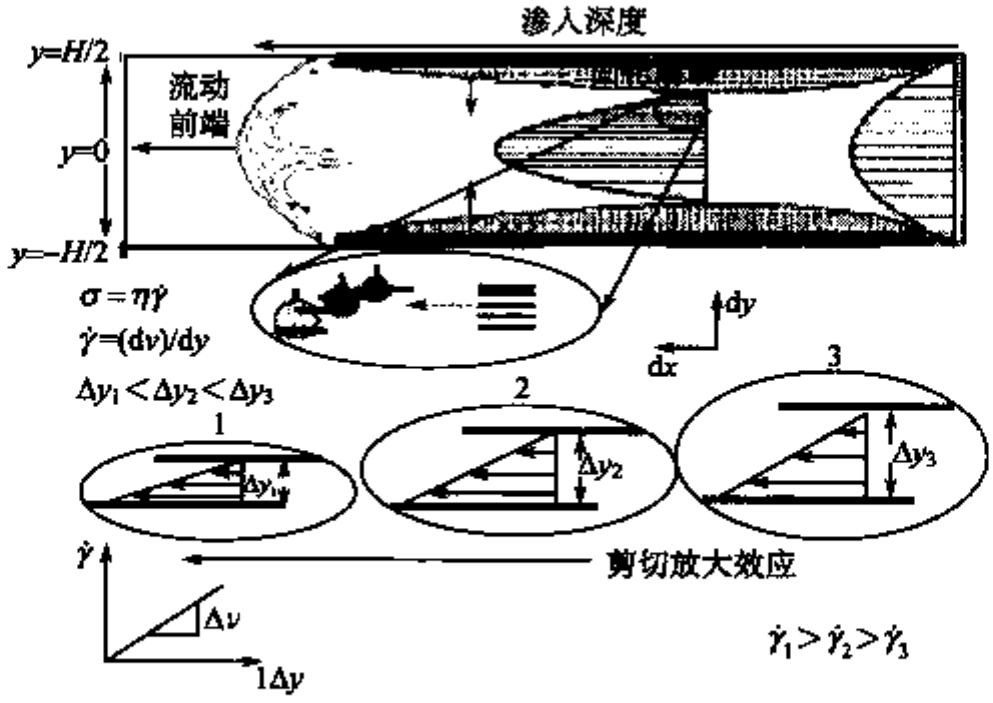


图 8 剪切放大作用机理示意图

已经有不少工作将注意力放到实施检测有机黏土堆积体和有机黏土片层（layer）在剪切流场下的取向行为上。这些工作在从聚合物/黏土纳米复合材料溶液[54,55]、熔体[6,9,15,16,56]到固体[57~59]的多个体系中进行。Schmidt 等[54,55]描述了一种在黏弹性聚氧化乙烯/黏土溶液中独特的黏土片层取向结构。如图 9 所示，通过小角中子散射试验能够确定在同心圆筒剪切流场下黏土片层平面法线是与漩涡方向平行的。研究者结合溶液的黏弹性质对这一介观的剪切响应行为进行了物理学上的解释。Krishnamoorti 等[6,15,56]研究了聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料对大振幅往复剪切的流变响应行为。通过在线监测熔体流变性能的变化和离线的二维 X 射线散射证实在经历大振幅往复剪切后确实发生了一个从等规到无规的结构转变[9]。一个有趣的实验结果是，Okamoto 等[16]通过三维空间不同面上的

TEM 照片来实际观察黏土片层在单轴拉伸变形情况下的取向和排列情况。如图 10 所示，黏土片层在单轴拉伸的聚丙烯/黏土纳米复合材料熔体中是垂直于拉伸方向取向的，而不是像想象中的那样平行于拉伸方向，这种独特的黏土取向行为可以被用来很好地解释拉伸中的应变硬化现象。在线研究固态纳米复合材料在拉伸过程中的取向和变形行为已经通过实时的二维 X 射线散射和 FT-IR 二向色性分别在聚乙烯/黏土[57,58]和聚氨酯/黏土[59]纳米复合材料上进行。与预期的结果一样，层状黏土的存在能够阻碍分子链在拉伸过程中的取向和变形，而且取向程度与拉伸变形量成正比。

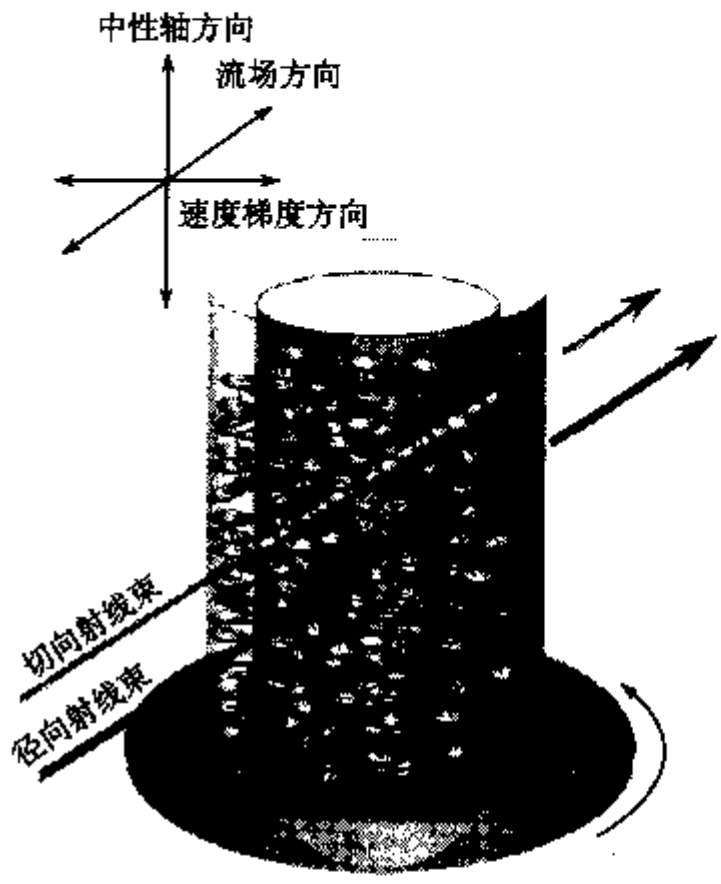


图 9　同心圆筒剪切场中硅酸盐片层的取向行为

有关纳米复合材料薄膜中的在三维空间内的多层次取向结构，包括有机黏土片层、聚合物片晶和聚合物微区的取向情况，已经在聚乙烯/黏土[60]、尼龙 6/黏土[61]和三嵌段共聚物/黏土[62,63]这几个体系中得到研究。在聚乙烯/黏土[60]挤出薄膜中，有机化改性黏土 tactoid 的表面法线是与膜平面法线平行的，而未经过有机化处理的黏土 tactoid 的表面法线在薄膜的横截面上是随机取向的，其同时与流动方向保持垂直。其所对应的在三维空间内的 2D-WAXS 和 2D-SAXS 的图样如图 11 所示。Park 等[61]对淬冷双轴拉伸尼龙 6/黏土纳米复合材料薄膜和常规单轴拉伸尼龙 6/黏土纳米复合材料薄膜内的取向结构进行了比较研究。在前一种薄膜中，尼龙 γ 晶的 b 轴是与薄膜表面垂直的，而且有机黏土片层的表面与薄膜面平行；在单轴拉伸膜中，占主导的 α 晶的 b 轴是与拉伸轴平行的，而有机黏土片层是垂直于拉伸方向的。相对于纳米复合材料薄膜，确定注塑成型样条中的取向微结构就要复杂得多。因为制备注塑样品时从皮层到芯层存在剪切速度梯度场和温度场，可以预料纳米粒子和聚合物片晶的取向结构会沿着注塑样条的厚度方向发生明显的变化。本课题组已运用 2D-WAXS 对注塑样条沿厚度方向的取向结构变化（包括层状纳米粒子和 PP 片晶）进行了详细表征[64]。根据黏土含量的不同，可以观察到各种黏土的取向结构，如图 12 所示：①黏土片层表面与注塑样条表面互相平行；②黏土 tactoid 围绕着剪切轴旋转，同时沿着同样的轴方向进行择优取向；③低程度的择优取向。所观察到的 OMMT 纳米粒子在注塑样品中的取向行为被暂时解释为来自于层状粒子对剪切变形的敏感响应和存在于相

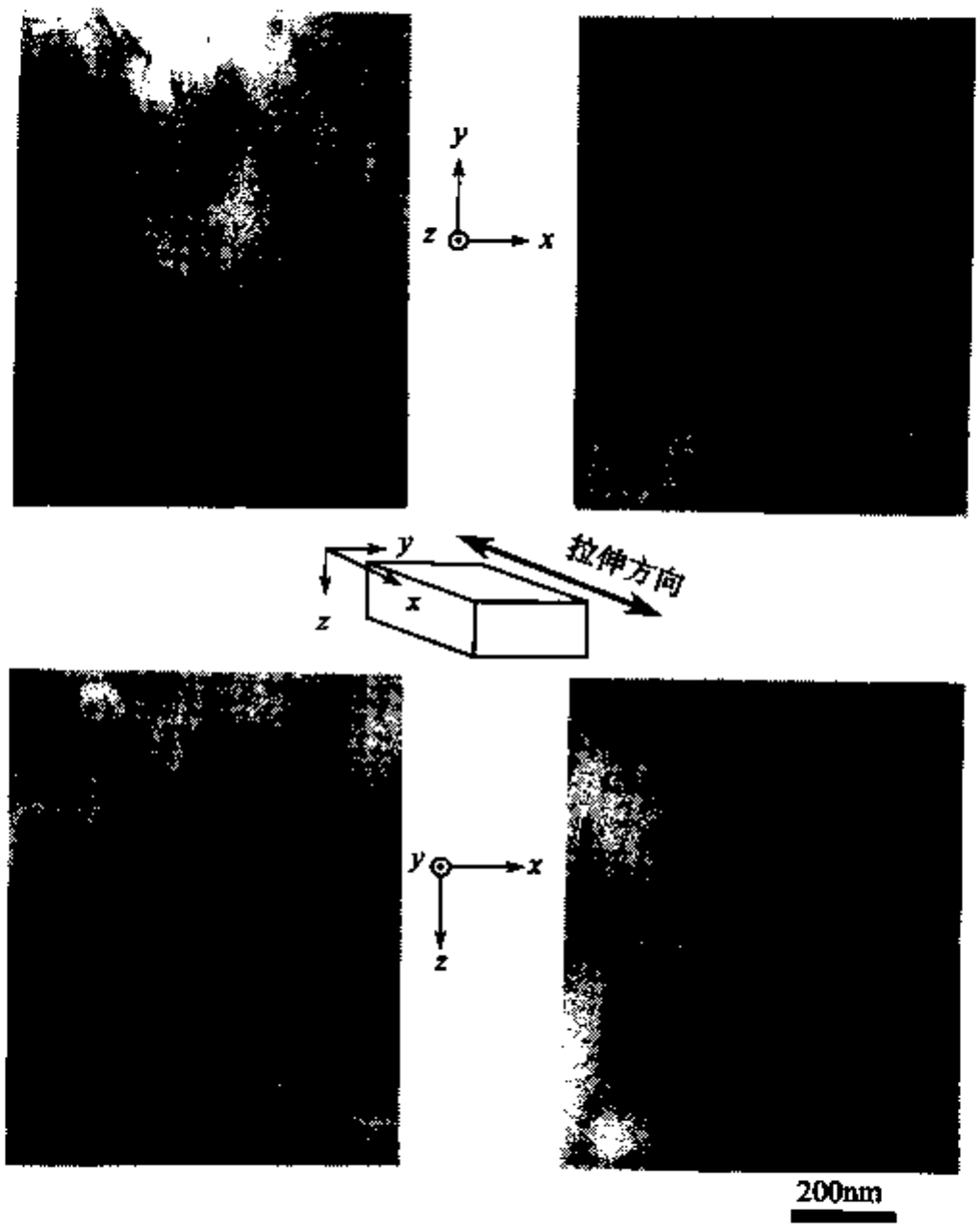


图 10　单轴拉伸中蒙脱土片层取向所形成的“卡片屋”结构

邻 OMMT 纳米粒子之间的静电吸引所造成的黏土网络的结构重构能力。我们的研究结果指出，外加剪切场和填料网络结构内部黏土片层之间的相互阻碍作用都会影响到黏土的取向行为，二者之间的竞争决定了黏土在整个厚度方向上的取向结构。

一个有趣的研究结果是，在某些聚合物基体与层状黏土之间有很好相容性的体系中，如在尼龙 6/黏土纳米复合材料的注塑样条[65]中，能够观察到高度取向的横晶结构或串晶结构。如图 13 所示，剥离的黏土片层沿着注塑方向排列，尼龙的片晶垂直于黏土片层表面，这是由于尼龙分子链上的极性基团与黏土片层表面的原子会产生氢键相互作用，这样尼龙分子链就可以很容易地在黏土片层表面成核，然后片晶会沿着垂直黏土片层表面的方向进行生长。同样，在聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料注塑成型样条的重结晶研究中观察到了高度取向的纤维状晶体[66]。经过分析认为，纤维状晶体主要是通过受限结晶形成的，在结晶过程中

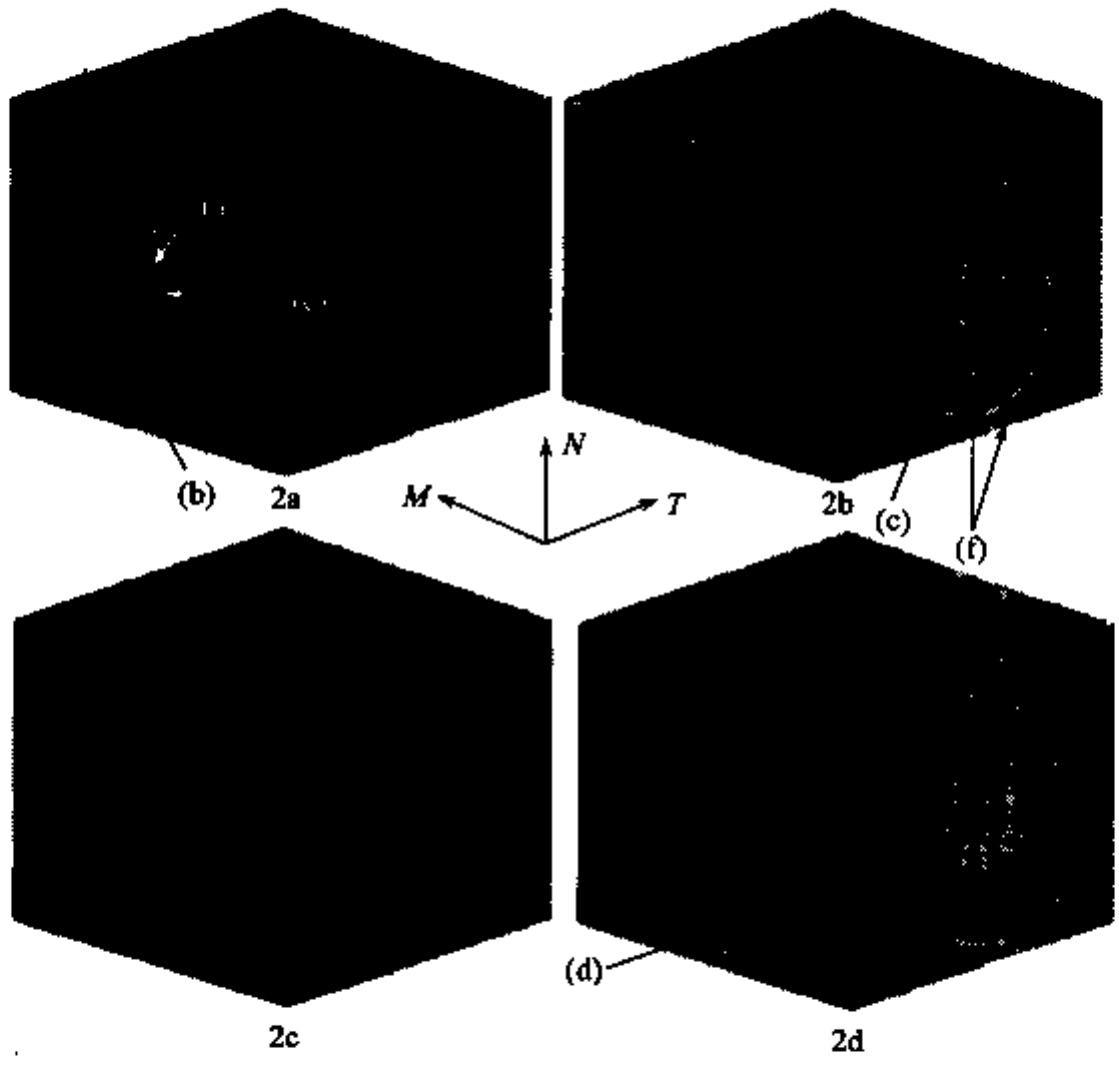


图 11 采用 2D-WAXS 和 2D-SAXS 来表征聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料薄膜的三维取向结构

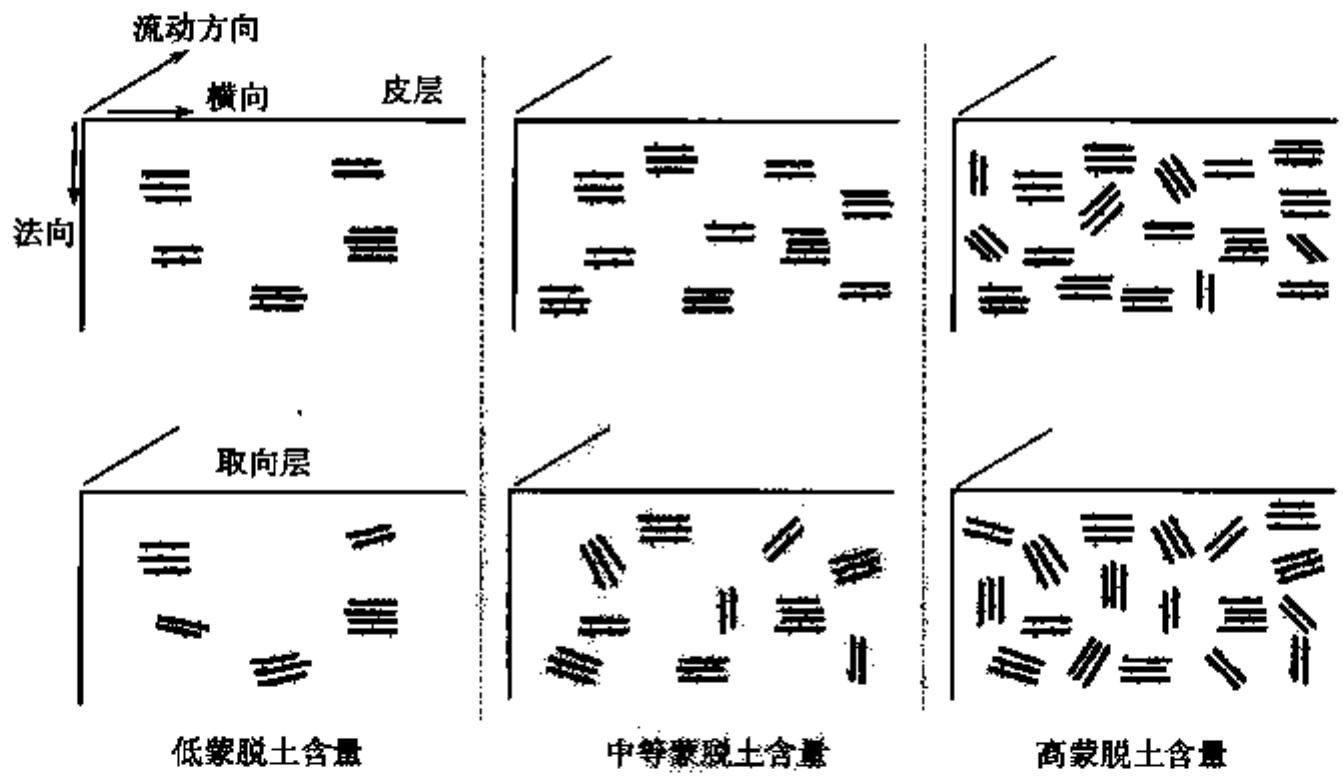


图 12 由蒙脱土的含量变化所引起的在注塑样条中层状蒙脱土粒子的不同取向结构

取向聚丙烯分子链的松弛和运动被相邻的取向排列黏土片层所限制，晶体被迫在狭小的相邻取向黏土片层空间中进行受限生长。



图 13 在尼龙 6/黏土纳米复合材料注塑样条中观察到的“shish-kebab”晶体结构

5. 结 束 语

尽管已经有很多研究对剪切作用下聚合物基/层状硅酸盐纳米复合材料的形态结构发展这一课题做了深入探索，而且已经取得了不少成果，但要从理论上清楚地阐述这个问题，就目前的工作来说还远远不够，至于要用理论的研究成果来指导实际的纳米复合材料制备需要付出更多的努力。剪切场下的形态结构发展是非常复杂的过程，要考虑的因素很多，纳米粒子的分散、插层、剥离和取向这几种形态结构的变化方式是同时发生的，而且还要考虑到加工条件的影响，如剪切速率、应变、温度梯度等。有很多方面需要在以后的研究中进行补充和完善。我们认为原位跟踪纳米复合材料的形态结构发展是探索这一课题的有效研究方式，但由于可供选择的测试方法很少，所以并没有得到广泛、深入的开展；此外，有关纳米粒子的存在对聚合物分子链在剪切场中解缠结、运动、取向等的影响在今

后的研究中也可以进行系统的研究，并对这一课题进行完善。

参 考 文 献

[1] Okada A, Kawasumi M, Kurauchi T, Kamigaiti O. Polym. Prepr., 1987, 28: 447

[2] Nathani H, Dasari A, Misra R. Acta Mater., 2004, 52: 3217

[3] Marchant D, Jayaraman K. Ind. Eng. Chem. Res., 2002, 41: 6402

[4] Wang K, Chen L, Wu J, Toh M L, He C, Yee A F. Macromolecules, 2005, 38: 788

[5] Tseng C R, Wu J Y, Lee H Y, Chang F C. Polymer, 2001, 42: 10063

[6] Krishnamoorti R, Giannelis E P. Macromolecules, 1997, 30: 4097

[7] Krishnamoorti R, Vaia R A, Giannelis E P. Chem. Mater., 1996, 8: 1728

[8] Ren J, Krishnamoorti R. Macromolecules, 2003, 36: 4443

[9] Ren J, Casanueva B F, Mitchell C A, Krishnamoorti R. Macromolecules, 2003, 36: 4188

[10] Lele A, Mackley M, Galgali G, Ramesh C. J. Rheol., 2002, 46: 1091

[11] Krishnamoorti R, Ren J, Silva A S. J. Chem. Phys., 2001, 114: 4968

[12] Kim T H, Jang L W, Lee D C, Choi H J, Jhon M. Macromol. Rapid Commun., 2002, 23: 191

[13] Zhong Y, Zhu Z, Wang S Q. Polymer, 2005, 46: 3006

[14] Choi H J, Kim S G, Hyun Y H, Jhon M S. Macromol. Rapid Commun., 2001, 22: 320

[15] Krishnamoorti R, Giannelis E P. Langmuir, 2001, 17: 1448

[16] Okamoto M, Nam P H, Maiti P, Kotaka T, Hasegawa N, Usuki A. Nano Lett., 2001, 1: 295

[17] Solomon M J, Almusallam A, Seefeldt K, Somwangthanaroj A, Varadan P. Macromolecules, 2001, 34: 1864

[18] Wang K, Liang S, Deng J, Yang H, Zhang Q, Fu Q, Dong X, Wang D, Han C C. Polymer, 2006, 47: 7131

[19] Fornes T D, Yoon P J, Keskkula H, Paul D R. Polymer, 2001, 42: 9929

[20] Dennis H R, Hunter D L, Chang D, Kim S, White J L, Cho J W, Paul D R. Polymer, 2001, 42: 9513

[21] Becker O, Cheng Y B, Varley R J, Simon G P. Macromolecules, 2003, 36: 1616

[22] Yoon P Y, Hunter D L, Paul D R. Polymer, 2003, 44: 5323

[23] Vaia R A, Jandt K D, Kramer E J, Giannelis E P. Chem. Mater., 1996, 8: 2628

[24] Krishnamoorti R, Vaia R A, Giannelis E P. Chem. Mater., 1996, 8: 1728

[25] Dennis H R, Hunter D L, Chang D, Kim S, White J L, Cho J W, Paul D R. Polymer, 2001, 42: 9513

[26] Fornes T D, Paul D R. Macromolecules, 2004, 37: 7698

[27] Qin H, Su Q, Zhang S, Zhao B, Yang M. Polymer, 2003, 44: 7533

[28] Ke Y, Yang Z B, Zhu C F. J. Appl. Polym. Sci., 2002, 85, 2677

[29] Cser F, Bhattacharya S N. J. Appl. Polym. Sci., 2003, 90: 3026

[30] Marchant D, Jayaraman K. Ind. Eng. Chem. Res., 2002, 41: 6402

[31] Hotta S, Paul D R. Polymer, 2004, 45: 7639

[32] Liu X H, Wu Q J. Polymer, 2001, 42: 10013

[33] Wang Z M, Nakajima H, Manias E, Chung T C. Macromolecules, 2003, 36: 8919

[34] Thomann F, Gronski W. Macromol. Symp., 2002, 189: 105

[35] Wang K, Liang S, Du R, Zhang Q, Fu Q. Polymer, 2004, 45: 7953
[36] Wang K, Liang S, Zhang Q, Du R, Fu Q. J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 2005, 43: 2005
[37] Koo C M, Ham H T, Kim S O, Wang K H, Chung I J. Macromolecules, 2002, 35: 5116
[38] Koo C M, Kim S O, Chung I J. Macromolecules, 2003, 36: 2748
[39] Pavlikova S, Thomann R, Reichert P, Mulhaupt R, Marcincin A, Borsig E. J. Appl. Polym. Sci., 2003, 90: 604
[40] Malwitz M M, Lin-Gibson S, Hobble E K, Butler P D, Schmidt G. J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 2003, 41: 3237
[41] Jimenez G, Ogata N, Kawai H, Takashi O. J. Polym. Sci, Part B: Polym. Phys. 1997, 35: 2211
[42] Cser F, Bhattacharya S N. J. Appl. Polym. Sci., 2003, 90: 3026
[43] Chen G M, Liu S H, Zhang S F, Qi Z G. Macromol. Rapid Commun., 2000, 21: 746
[44] Zhang Q, Wang Y, Fu Q. J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 2002, 41: 1
[45] Kim G M, Lee D H, Hoffmann B, Kressler J, Stoppelmann G. Polymer, 2001, 42: 1095
[46] Yalcin B, Valladares D, Cakmak M. Polymer, 2003, 44: 6913
[47] Koo C M, Kim J H, Wang K H, Chung I J. J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 2005, 43: 158
[48] Galgali G, Agarwal S, Lele A. Polymer, 2004, 45: 6059
[49] Kuelpmann A, Qsman M A, Kocher L, Suter U W. Polymer, 2004, 46: 523
[50] Yuan M J, Turng L S. Polymer, 2005, 46: 7273
[51] Weon J I, Sue H J. Polymer, 2005, 46: 6325
[52] Shah D, Maiti P, Jiang D D, Batt C A, Giannelis E P. Adv. Mater., 2005, 17: 525
[53] Wang K, Liang S, Zhao P, Qu C, Tan H, Du R, Zhang Q, Fu Q. Acta Mater., 2007, 55: 3143
[54] Schmidt G, Nakatani A I, Butter P D, Karim A, Han C C. Macromolecules, 2000, 33: 7219
[55] Lin-Gibson S, Kim H, Schmidt G, Han C C, Hobbie E K. J. Colloid Interface Sci., 2004, 12: 515
[56] Ren J, Silva A S, Krishnamoorti R. Macromolecules, 2000, 33: 3739
[57] Kim J H, Koo C M, Choi Y S, Wang K H, Chung I J. Polymer, 2004, 45: 7719
[58] Wang K H, Chung I J, Jang M C, Keum J K, Song H H. Macromolecules, 2002, 35: 5529
[59] Dai X H, Xu J, Guo X L, Lu Y L, Shen D, Zhao N, Luo X D, Zhang X L. Macromolecules, 2004, 37: 5615
[60] Bafna A, Beaucage G, Mirabella F, Mehta S. Polymer, 2003, 44: 1103
[61] Park S Y, Chi Y H, Vaia R A. Macromolecules, 2005, 38: 1729
[62] Ha Y H, Kwon Y, Breiner T, Chan E P, Taianetopoulou T, Cohen R E, Boyce M C, Thomas E L. Macromolecules, 2005, 38: 5170
[63] Lee J Y, Park M S, Yang H C, Cho K, Kim J K. Polymer, 2003, 44: 1705
[64] Wang K, Zhao P, Yang H, Liang S, Zhang Q, Du R, Fu Q, Yu Z, Chen E. Polymer, 2006, 47: 7103
[65] Maiti P, Okamoto M. Macromol. Mater. Eng., 2003, 288: 440
[66] Wang K, Xiao Y, Na B, Tan H, Zhang Q, Fu Q. Polymer, 2005, 46: 9022

高分子-锂藻土纳米复合水凝胶的研究

胡小波　熊丽君　童　真

（华南理工大学材料科学与工程学院　广州　510640）

1. 引　　言

20 世纪 80 年代初，Tanaka[1]发现了高分子水凝胶随溶剂组成变化会发生体积相变的现象，掀起了水凝胶的研究热潮。高分子水凝胶普遍存在两个致命的弱点：力学性能差和响应速率慢。现在已有通过多孔结构提高凝胶响应速率的办法，但是有关提高水凝胶强度和韧性的研究则长期没有取得突破。21 世纪初，科学工作者在提高水凝胶力学性能方面取得了令人鼓舞的成绩。2001 年，Okumura 等[2]合成了“拓扑凝胶（topological gel）”，该凝胶的结构特点是交联点能够沿着高分子链滑动，从而赋予它超高的吸水能力和断裂伸长率。2002 年，日本的 Haraguchi 等[3]首次报道了在锂藻土（laponite）纳米粒子分散液中将 *N*-异丙基丙烯酰胺（NIPAm）单体原位自由基聚合，得到聚 *N*-异丙基丙烯酰胺-锂藻土纳米复合水凝胶（nanocomposite hydrogel，NC 凝胶）。这种纳米复合水凝胶，不仅抗拉强度约为化学交联的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺水凝胶（简称为 OR 凝胶）的 10 倍，而且断裂伸长率高达 1300%，约为 OR 凝胶的 50 倍；打结后拉伸也不易断裂，透明性好。2003 年，Gong 等[4]制备了一种“双网络凝胶（double-network hydrogel）”，是由两个网络互穿构成：一个是刚性高分子链高密度交联的网络；另一个是柔性高分子链低密度交联的网络。这种双网络凝胶具有很高的硬度和韧性。

时至今日，仅有丙烯酰胺类单体（*N*-异丙基丙烯酰胺、丙烯酰胺、*N*，*N*-二甲基丙烯酰胺等）可以在锂藻土存在下原位聚合，制备出具有良好力学性能及光学透明性的纳米复合水凝胶。这类水凝胶的结构及产生超高力学性能的原因，至今未得到有说服力的论证。为了深入认识这一现象，众多科研工作者从各自的角度做了大量的工作，在锂藻土水分散液自身的凝胶化机理、纳米杂化水凝胶原位聚合过程及纳米复合水凝胶结构与性能等领域都取得了一定的成绩。我们将对该领域中具有代表性的工作做一简单介绍。

2. 锂藻土水分散液的凝胶化行为

2.1 锂藻土结构特点

锂藻土是一种人工合成的锂藻土，由硅酸盐、锂盐和镁盐在矿化剂存在下通过水热法合成。其结构与天然蒙脱石类似，为 2∶1 层状硅酸盐结构，即在镁氧八面体的两边各有一个共用氧原子的硅氧四面体，其中部分二价的镁原子被一价锂原子置换，使粒子表面带有永久负电荷，电荷密度约为 1.4 e/nm^2（图 1）。锂藻土在水溶液中容易被水化，均匀分散成圆盘状粒子，圆盘状粒子的直径为25～30 nm，厚度约 1 nm，并且粒子具有很好的单分散性。当水溶液 pH 低于 11 时，Mg—OH 质子化而使粒子边缘带有几个到几十个单位电荷量的正电荷[5~7]。目前，市场上常见的人工合成锂藻土是由美国南方锂藻土公司生产，商品名为锂藻土，通常可分为凝胶（Gel）型和溶胶（Sol）型两类。凝胶型锂藻土在水中分散速度比较慢且分散液凝胶化速度快，溶胶型锂藻土在水中分散快且分散液可以在很长一段时间内保持稳定。凝胶型以 Laponite RD 和 Laponite XLG 最为常见，溶胶型以 Laponite RDS 和 Laponite XLS 最为常见。其分子式分别为

Laponite RD：$Na_{0.7}^{+}[(Si_8Mg_{5.5}Li_{0.3})O_{20}(OH)_4]^{-0.7}$

Laponite RDS：$Na_{0.7}^{+}[(Si_8Mg_{5.5}Li_{0.3})O_{20}(OH)_4]^{-0.7}$，$Na_4P_2O_7$ 改性

Laponite XLG(ROCKWOOD)：$[Mg_{5.34}Li_{0.66}Si_8O_{20}(OH)_4]Na_{0.66}$

Laponite XLS(ROCKWOOD)：$[Mg_{5.34}Li_{0.66}Si_8O_{20}(OH)_4]Na_{0.66}$的质量分数为 92.32%，$Na_4P_2O_7$ 的为 7.68%

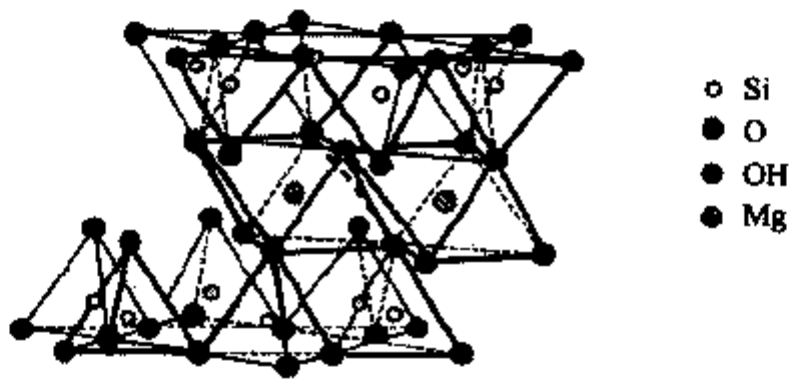


图 1 锂藻土理想结构示意图[8]

2.2 锂藻土水分散液凝胶化机理与凝胶结构

50 多年来，对于天然黏土水分散液的结构与凝胶化机理已经做了大量的研究工作，也提出了很多模型，但至今为止还没有一个统一的结果。Van Olphen[9]提出，在高离子强度时，黏土粒子表面的双电层被压缩，粒子之间的

排斥力减弱，粒子表面和边缘的相反电荷之间的相互吸引作用以及 van der Waals 吸引力会引起“边连面（edge-to-face）”结构的形成，从而生成聚集的三维网络结构，他将这种结构称为卡片屋（house of cards）结构，如图 2 所示。Norrish[10]通过 X 射线衍射测量黏土分散液中粒子之间的距离时发现，随着电解质含量的降低，粒间距增大，于是他提出粒子之间双电层相互交叠产生的远程排斥，导致形成最终的平衡结构。

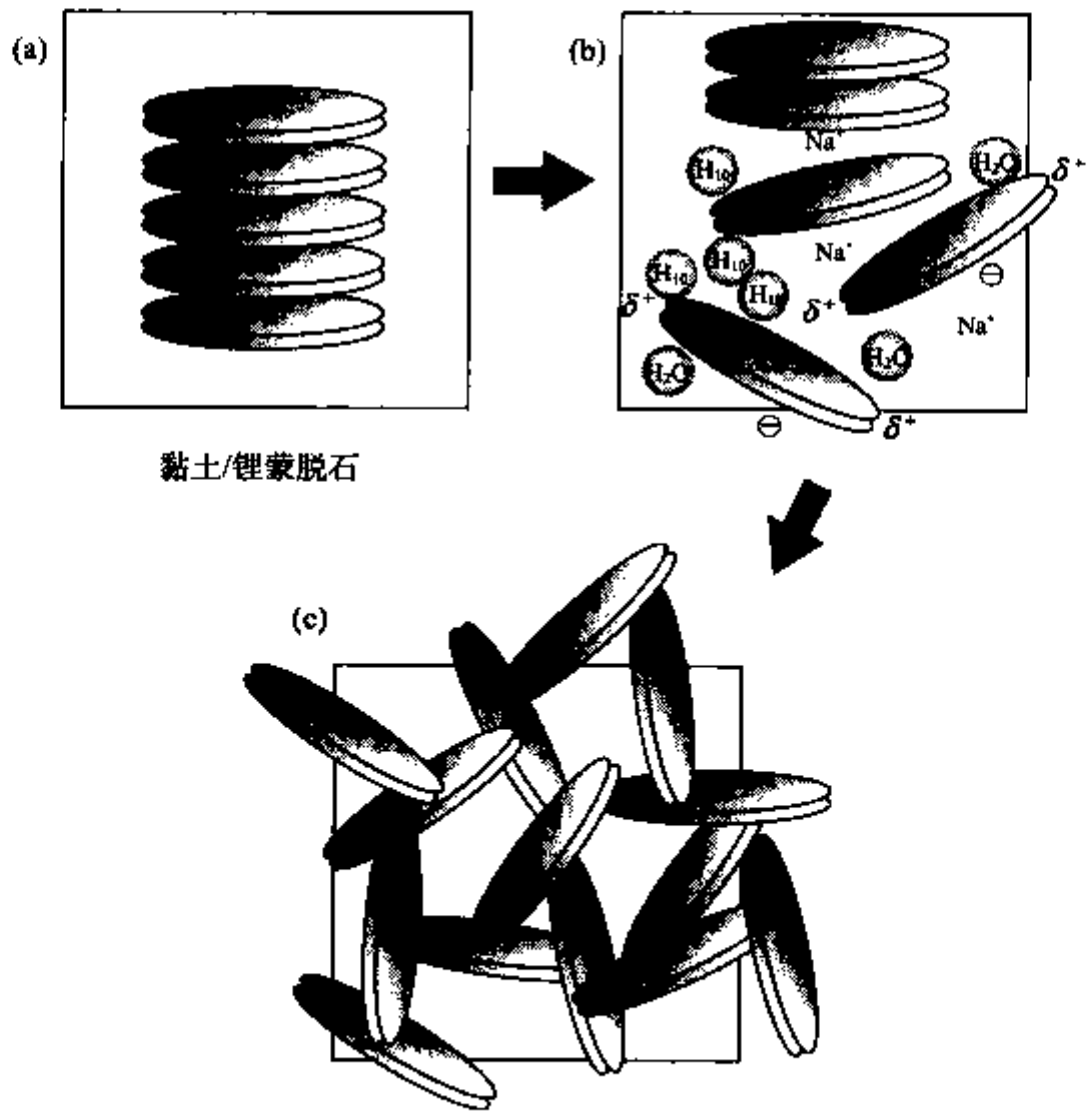


图 2　卡片屋结构示意图[11]

由于人工合成锂藻土在水溶液中粒子尺寸的单分散性以及组成的均一性，目前许多研究工作都以锂藻土粒子为模板。Kroon 等[12]利用动态光散射研究了 Laponite RD 水分散液的 Sol-Gel 转变。作者在测定散射光强的同时将样品以 8μm/s 的速度垂直平移，从而得出散射光强的分布情况。作者利用$\langle I(t)^2\rangle/\langle I(t)\rangle^2$ 对时间 t 作图（图 3）时发现，在刚准备好分散液的初期，黏土粒子表现出“自由”布朗运动行为，在经一特定时间（t_g）之后，样品不同区域的光散射行为不一样，在图 3 中曲线表现为剧烈的无规则抖动，图 3 中每一个点为样品不同区域处的平均值。作者将开始出现这一现象（即“non-ergodic state”）的时间

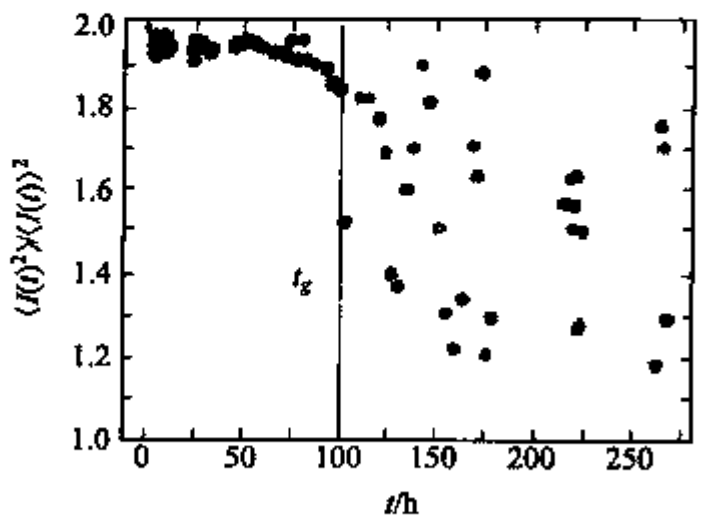


图 3 3%锂藻土水分散液体系
$\langle I(t)^2\rangle/\langle I(t)\rangle^2$ 对时间 t 的关系图[12]

定义为凝胶化时间。

Nicolai 和 Cocard[13] 利用光散射探讨了 Laponite RD 凝胶化行为，在离子强度为 5mmol/L 时，发现不同锂藻土含量的水分散液的归一化散射光强都是先增大，然后进入一平台区，最后又出现涨落。锂藻土含量越高，出现涨落所需的时间越短，即分散液发生凝胶化的时间越短。他们还发现，凝胶化速度随离子强度的升高而迅速加快，以至于在较高的离子强度（I=20 mmol/L）下，凝胶化与离子强度的改变几乎是同时发生的。他们认为，由于静电排斥作用被屏蔽，粒子间的相互吸引力使粒子聚集形成分形结构。当锂藻土含量较低时，聚集粒子最终以沉淀的形式析出，而当锂藻土含量较高时，可以充满整个空间从而形成凝胶。锂藻土含量越低，离子强度越高，形成的凝胶越脆，但凝胶的分形结构与二者的大小无关。这一结论支持了 Van Olphen 提出的“卡片屋”结构。小角 X 射线散射(SAXS)[14,15]、小角中子散射（SANS)[16,17]、扫描电镜（SEM）和透射电镜(TEM)[18]以及流变[16,19]等方法都用来研究并证实这种结构的存在。

对锂藻土水分散体系相图的研究仍缺乏一致性的结论，但有一点是可以肯定的，即通过改变锂藻土浓度和离子强度大小，分散体系会出现很多不同的相态：在较低的离子强度下，逐步提高锂藻土的浓度，可以依次得到各向同性液相(IL)、各向同性凝胶相（玻璃相）(IG)和向列型凝胶（NG)，而在高盐浓度下，则可以看到絮凝（F）（图 4)。

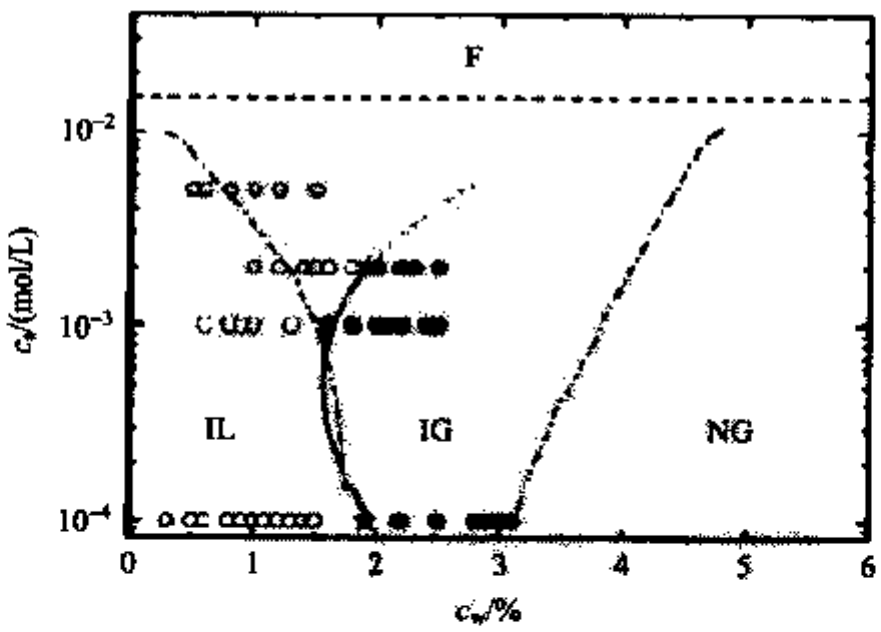


图 4 盐浓度 c_s-黏土含量 c_w 相图[19,20]

对于玻璃态及凝胶态的区别，Tanaka 等[21]做了明确的区分，前者是以排斥力为主，限制粒子运动，形成玻璃态。如图 5 所示，粗线代表一个锂藻土圆盘状粒子，白色椭球代表每个粒子的静电排斥区域。在图 5(a)中远程静电排斥起主要作用，形成的是排斥胶状玻璃，又称“Wigner glass”；图 5(b)中，由于吸引相互作用力影响粒子空间分布，但排斥力还是起主要作用，作者把这种结构称为吸引玻璃（attractive glass)；图 5(c)中吸引相互作用力起了主要作用，形成网络结构，从而使体系具有弹性，体系进入凝胶态。所以，水分散液的状态与离子强度密切相关。

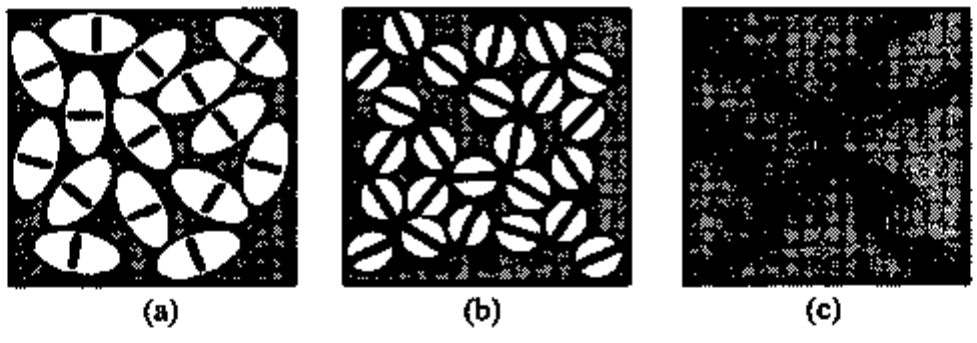


图 5　各种不同结构示意图

(a) 排斥胶状玻璃；(b) 吸引玻璃；(c) 凝胶[21]

3. 纳米复合水凝胶的组成与结构

3.1　纳米复合水凝胶的制备

纳米复合水凝胶的制备方法非常简单。首先将凝胶型锂藻土 Laponite XLG 分散在水中形成无色透明胶体分散液，然后将单体 *N*-异丙基丙烯酰胺溶解在该分散液中，加入过硫酸钾（$K_2S_2O_8$，KPS）和 *N*，*N*，*N′*，*N′*-四甲基乙二胺（TEMED）引发原位自由基聚合，过一定时间后即可得到纳米复合水凝胶[3]。值得注意的是，为了使锂藻土发挥最大的有效交联作用，锂藻土在水中应先完全分散成单个圆盘状粒子。因为在水中锂藻土超过一定浓度后，粒子之间会形成网络结构而凝胶化。此性质在一定程度上限制了纳米复合水凝胶中的锂藻土含量。实际上，最高锂藻土含量为 0.1 mol/L。更高锂藻土含量的水凝胶需要采用分步分散法，防止黏土粒子的自聚[22]。朱美芳等[23]采用了更易分散的溶胶型 Laponite XLS，通过常规方法制备出黏土对水的百分比高达 15%（质量分数）的纳米复合水凝胶。

3.2　纳米复合水凝胶的特异性能

自从 Haraguchi 等[3]首次报道了聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)-锂藻土纳米复合水

凝胶以来，其优异的力学性能、光学性能及溶胀和收缩特性得到了广泛的关注。PNIPAm/Laponite XLG 纳米复合水凝胶不仅抗拉强度约为化学交联的常规水凝胶的 10 倍，而且其断裂伸长率也高达 1300%，约为常规水凝胶的 50 倍[24]。另外，常规水凝胶（OR 凝胶）的交联密度过高时则不透明，而纳米复合水凝胶在高锂藻土含量时都能保持良好的透明性，甚至当温度在 PNIPAm 的 LCST 之上都有透明性[25]。

纳米复合水凝胶还具有很高的溶胀比及收缩速率[3]，如当锂藻土含量为 0.01mol/L 时，其质量溶胀比可以高达 110，而 OR 凝胶的化学交联剂为单体含量的 1%时，质量溶胀比只有 29。纳米复合水凝胶的收缩速率也非常快，将在 20℃下溶胀的凝胶转入 40℃水浴中，10min 后失水率就可达到 80%。

纳米复合水凝胶还可用于细胞培养，Haraguchi 等[26]研究了 PNIPAm/Laponite 纳米复合水凝胶膜在 37℃培养液中对人体肝细胞 HepG2、人体真皮纤维原细胞以及人体脐静脉内皮细胞三种细胞的培养情况，发现细胞在凝胶表面的附着力以及繁殖力与凝胶中锂藻土含量有很大关系。当锂藻土含量低于 1×10^{-2} mol/L 或高于 15×10^{-2} mol/L 时，凝胶表面很难吸附细胞，而在其含量为 6×10^{-2} mol/L 时则可很好地吸附并繁殖细胞。图 6 为 HepG2 在 PNIPAm/锂藻土复合水凝胶及常规水凝胶表面的培养情况。可以看到，细胞在纳米复合水凝胶表面能够很好地吸附和繁殖，在常规水凝胶表面则没有发生细胞吸附现象。这显然跟纳米复合水凝胶的特殊网络结构及组成有关。分离培养好的细胞薄片也无须使

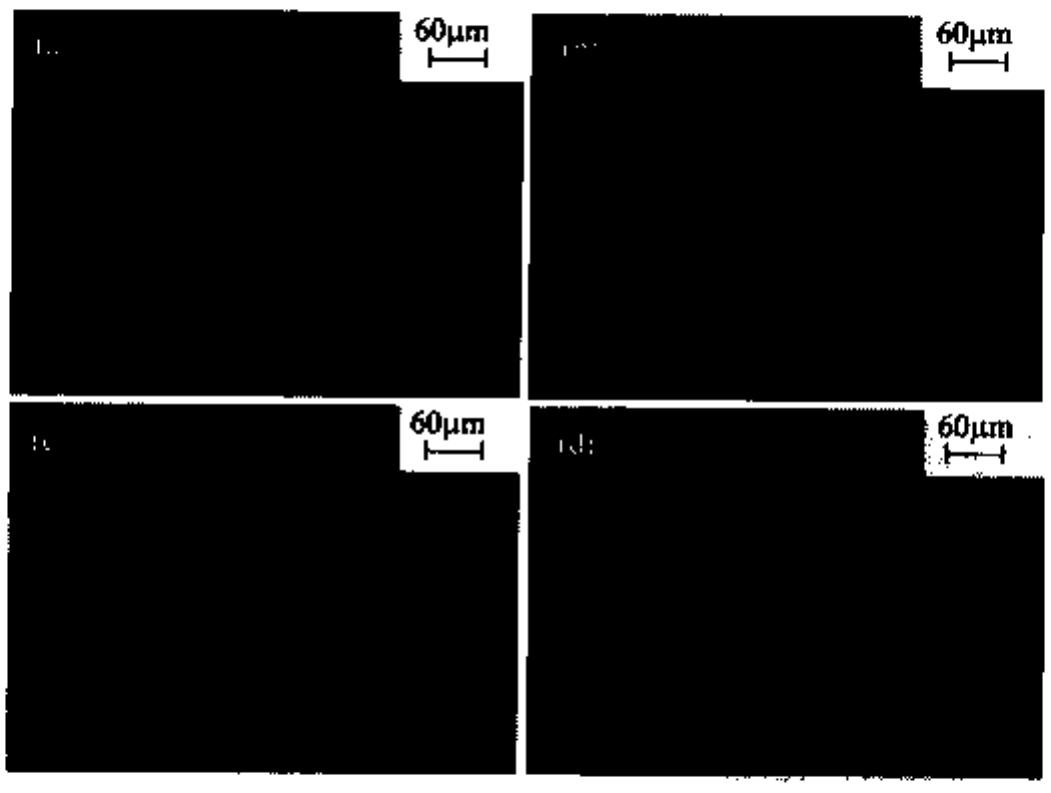


图 6 HepG2 在 PNIPAm/锂藻土复合水凝胶[(a)～(c)]
及常规水凝胶 [(d)] 表面培养的相差显微照片
(a) 12h; (b) 24h; (c) 5d[26]; (d) 5d

用胰蛋白酶消化，只需将温度降至 20℃即可。

朱美芳等[27]发现利用丙烯酰胺（AAm）为单体制备的纳米复合水凝胶经热处理后，各方面性能都有较大变化。例如，凝胶 S5M20（Laponite XLS 含量为 5%，AAm 含量为 20%）经过 40℃热处理 20 天后，质量溶胀比由处理之前的 79 g/g 变为 861 g/g，断裂伸长率由 1814%上升到 2362%，拉伸强度也由 120 kPa 变为 219 kPa。她们没有发现这个处理过程中凝胶的化学组成发生变化，认为只是凝胶体系中不同组分之间的物理相互作用发生了变化。

3.3 纳米复合网络结构的形成机理

纳米复合水凝胶之所以具有比常规水凝胶更加优异的性能，必定是其具有特殊的网络结构，因而研究这种纳米复合水凝胶的形成过程及最终结构尤为重要。下面我们将结合现有文献从反应前体系状态、反应过程及最终凝胶结构三个方面进行介绍。

Haraguchi 等[11]研究了 NIPAm、KPS 及 TEMED 的加入对 Laponite XLG 水分散液黏度的影响。研究发现，加入 KPS 与加入其他电解质一样会使分散液黏度显著提高，当其加入量超过一定值后，会发生絮凝现象。将絮凝物离心分离、干燥，由 SAXS 曲线看到，在 $d=1.9$ nm 处有衍射峰。这说明在水分散液中 KPS 与锂藻土粒子间存在较强的离子相互作用，KPS 主要分布在黏土粒子的表面。与此相反，单体 NIPAm 的加入能使锂藻土分散液稳定，放置 1 个月都没有发生溶胶-凝胶转变。这说明非离子型的 NIPAm 分子与锂藻土粒子之间也具有一定的相互作用，使单体分子分散在黏土粒子周围，阻碍了卡片屋结构的形成。TEMED 的加入也会使分散液黏度有轻微的增大。所以，引发剂与单体对锂藻土分散液的黏度的作用相反。Haraguchi 从体系黏度的变化推测反应过程是：反应开始前分散体系中的单体与引发剂均吸附在锂藻土片层表面，因而从锂藻土片层表面引发聚合反应，形成的 PNIPA 分子链的一端锚固在锂藻土片层表面，链的另一端的活性中心继续链增长。链终止反应有多种方式：一种是链末端的活性种与吸附于锂藻土片层上的其他单体分子或活性种碰撞双基终止；另一种是活性种与终止剂，如氧等反应终止。前者形成的聚合物链连接锂藻土片层，成为有效的交联网络，后者导致悬空链的形成。

对于原位聚合反应过程，Haraguchi 等[11]通过跟踪体系透明度的变化在宏观尺度下进行了考察，发现在反应中分散液透明度有一个急剧下降随后又恢复到较高透明度的过程，如图 7 所示。化学交联的水凝胶、在 SiO_2 分散液中合成的线形高分子，体系的透明度都是不变的。纳米复合水凝胶聚合过程中之所以出现一个透明度的突然下降，他认为是在反应过程中形成了 clay-brush 粒子。

Miyazaki 等[28]在研究凝胶化机理时也发现了类似的现象，其不同之处在于

透明度发生变化的时间不一样。他们通过 DLS 和 SANS 分析了纳米复合水凝胶与常规水凝胶的凝胶化过程，提出了如图 8 所示的模型。图 8 中的曲线是聚合反

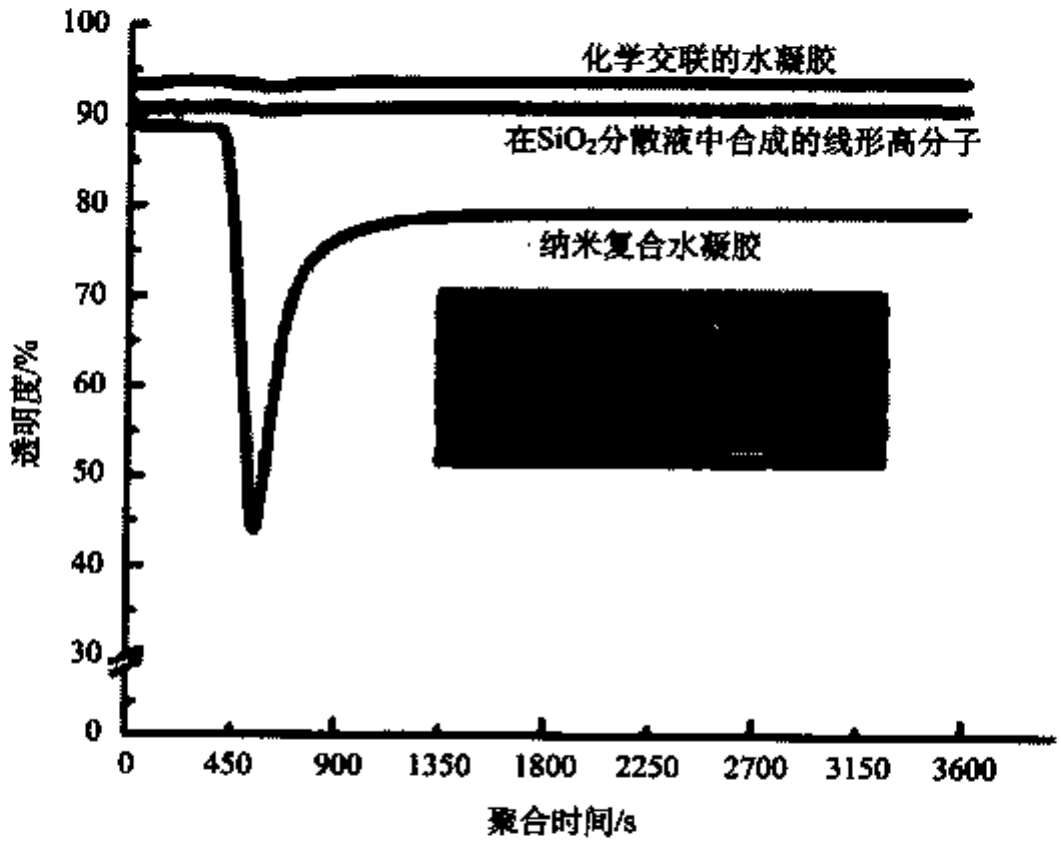


图 7　各种凝胶合成过程中的透明度变化[11]

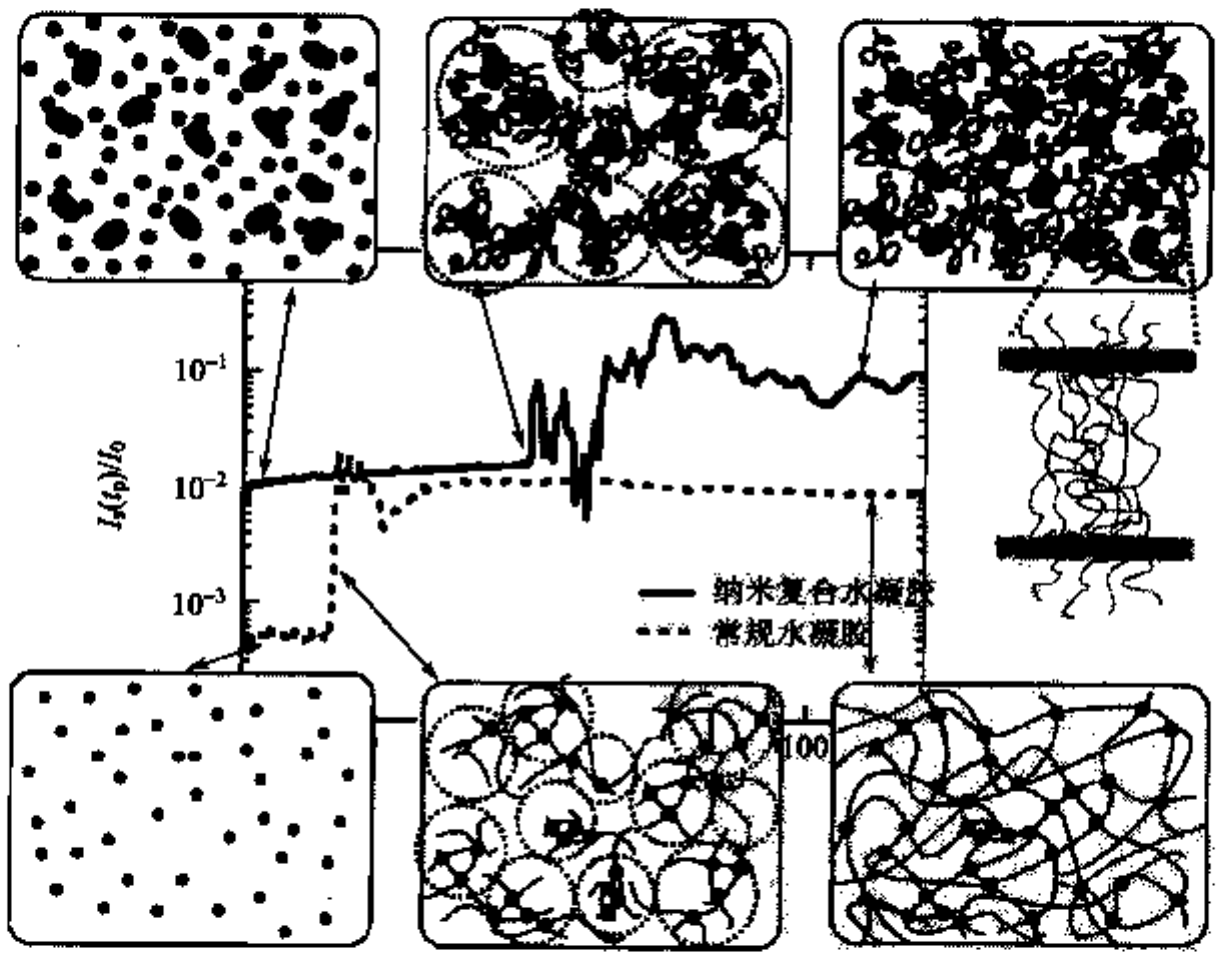


图 8　纳米复合水凝胶与常规水凝胶凝胶化机理示意图[20]

应过程中散射光强随反应时间的变化，小圆点为 NIPAm 单体、大的圆盘代表锂藻土粒子、薄片代表高分子层、粗的曲线表示高分子链。引发聚合时，增长的高分子链开始将邻近的多个锂藻土粒子聚集到一起形成有限的微凝胶簇，簇的形成引起反应体系透明度的降低；因为体系中还存在 NIPAm 单体，这些簇进一步发展形成分形结构，随后就形成了宏观的凝胶。

作者指出，这个凝胶化过程与常规水凝胶的凝胶化过程是类似的，不同的是纳米复合水凝胶形成过程中生成的簇比常规水凝胶的要大得多，所以在常规水凝胶的制备过程中没有出现透明度的下降。Okay 等[29]通过流变学方法跟踪了 PAAm/锂藻土纳米复合水凝胶的形成过程，他们在振荡频率为 1 Hz 和条件下测量了不同反应时间的储存模量 G' 与损耗模量 G''。研究结果表明，G' 与 G'' 都随着反应的进行而迅速增大，1～2 h 后二者皆达到一个平台，不再随反应时间的变化而变化。加入少量的锂藻土可以引起 G' 与 G'' 的显著提高，这说明 PAAm 链与纳米粒子之间有很强的相互作用力。他们还发现，当锂藻土含量在 5%或以上时，不管体系中是否存在化学交联剂，复合水凝胶的弹性模量都是相近的，说明锂藻土粒子决定了凝胶的弹性。纳米复合水凝胶的损耗因子 tanδ 随着锂藻土含量的提高而减小，当锂藻土含量达到 7%时，损耗因子 tanδ 略大于 0.1，他们认为此时的纳米复合水凝胶仍然属于弱凝胶。常规水凝胶的损耗因子 tanδ 则在 0.01 左右，属于强凝胶。在化学交联剂及锂藻土同时存在的情况下，损耗因子 tanδ 随着锂藻土含量的提高而增大，说明此时提高锂藻土含量，凝胶的黏性比弹性增加的幅度要大。作者认为正是这一能量消散特性使其具有较好的机械性能。

对纳米复合水凝胶微观结构的研究也越来越多。Nie 等[30]通过静态光散射观测了 PNIPAm/锂藻土水凝胶的微观结构，发现存在两个相关长度：一个特征相关长度在 200～250 nm，这个相关长度与制备条件无关，认为是由于在凝胶形成过程中黏土粒子重新排列动力学控制的结果；另外一个相关长度是几十纳米，这一长度与常规水凝胶观察到的在同一个数量级且与凝胶制备条件有关。Shibayama 等[31]利用 SANS 考察了 PNIPAm/锂藻土凝胶的结构及形变机理，在利用二维 SANS 对拉伸了 6 倍的 NC4 进行的观测中发现，在小角度（$q<0.02\text{Å}^{-1}$）得到的是反常态的蝶形图案（abnormal-butterfly pattern），而在广角得到的是常态的蝶形图案（normal-butterfly pattern），反常态蝶形图案是源于形变过程中黏土的取向，不是与常规凝胶一样源于交联的不均匀性。这说明在凝胶的拉伸过程中纳米粒子表面在拉伸方向上取向，这对凝胶的高拉伸强度与伸长率有很大的贡献。Nie 等[32]还利用 Pusey 及 van Megen 提出的非遍历性（non-ergodic）方法处理 DLS 数据，将总散射光强分成涨落及静态两个部分。研究结果表明，静态部分散射光强随着 Laponite RDS 含量的增大而增大，随 NIPAm 含量的升高而降低，这一部分散射光主要来自被固定在凝胶中某一位置的锂藻土纳米粒子所散

射的光。占总散射强度 10%左右的动态散射部分又可分成两个松弛过程：一个较快的模式是普遍存在的，其动态相关长度为 6～8 nm，与 PNIPAm 溶液的相同；另外一个慢松弛模式是纳米复合水凝胶所特有的。

Haraguchi 等[24]借助于橡胶弹性理论计算了两个相邻交联点之间高分子链的平均相对分子质量。

$$F = \Phi N^* kT[\alpha - (1/\alpha)^2] \tag{1}$$

式中，F 为凝胶未变形时单位截面积所受的力；N^* 为单位体积凝胶中交联网链的数量；α 为伸长率（拉伸比）；k 为 Boltzmann 常量；T 为热力学温度；Φ 为前置因子，在 NC 凝胶中取 1。由下式

$$N^* = (\rho N_{AV}/M_c)[1 - (2M_c/M_n)] \tag{2}$$

可以计算交联点之间平均相对分子质量 M_c。式中，ρ 为溶胀凝胶中聚合物的密度；N_{AV}为阿伏伽德罗常量；M_n 为大分子的数均相对分子质量。他们认为 NC 凝胶机械性能优异，因此无效链所占比例很小，因此 $2M_c/M_n$ 可以忽略，得到 M_c 约为 5×10^4 g/mol。

3.4 组成对纳米复合水凝胶性能的影响

3.4.1 锂藻土含量

锂藻土粒子在交联网络中起了多官能度交联点的作用[11,30]，因而可以推断纳米复合水凝胶的力学性能及溶胀性能必然与锂藻土含量有关。Haraguchi 等[24]系统地研究了 PNIPAm/锂藻土复合水凝胶中锂藻土含量对凝胶性能的影响，发现拉伸模量及拉伸强度都随锂藻土含量升高而升高，而断裂伸长率则有轻微下降。当锂藻土从 0.8%增至 7%（质量分数）时，凝胶拉伸强度从 27 kPa 增至 305 kPa，断裂伸长率从 1308%变为 1031%。凝胶的收缩速率随锂藻土含量的升高而降低，凝胶的不均匀性也增大。值得指出的是，当锂藻土含量达到一定值后，凝胶在 PNIPAm 的 LCST 以上也是透明的。Haraguchi 等[33]还考察了 PDMAA/锂藻土凝胶中黏土含量的影响，也得到了类似的变化规律。Okay 等[29]研究了不同锂藻土含量的 PAAm/锂藻土 RDS 凝胶在水中及在 NaCl 溶液中的溶胀行为，发现随着锂藻土含量的升高，溶胀比是先增大之后略为减少。他们认为，当锂藻土含量低于 7%（质量分数）时，锂藻土的抗衡离子引起的渗透压作用比交联点密度提高所起的作用更大，导致溶胀比随锂藻土含量的升高反而升高；当其含量超过 7%（质量分数）时，锂藻土的交联作用占主导地位，凝胶的溶胀比又随锂藻土含量的升高而降低。

3.4.2 单体种类与浓度

锂藻土水分散液的稳定性对 pH、离子强度均很敏感，pH 及离子强度的轻

微变化，都有可能导致锂藻土水分散液絮凝。因此，单体的选择在很大程度上决定了是否能够制备出性能良好的纳米复合水凝胶。迄今为止所报道的单体仅限于酰胺类单体，如 *N*-异丙基丙烯酰胺[3,23,34]、*N*，*N*-二甲基丙烯酰胺[33]、丙烯酰胺[27]。用不同单体制备的凝胶性能有所差异，其中 PNIPAm/锂藻土纳米复合水凝胶具有温敏性。PAAm/锂藻土凝胶比 PNIPAm/锂藻土凝胶具有更高的溶胀比及断裂伸长率，但断裂强度却有所下降，这是因为 PAAm 高分子链比 PNIPAm 链具有更强的亲水性和更好的柔顺性[35]。

单体浓度对凝胶网络的形成以及复合水凝胶的力学性能也有影响。Haraguchi 等[11]研究了不同单体浓度的 DMAA/锂藻土复合水凝胶体系的力学性能。研究结果表明，锂藻土含量固定在 2.5×10^{-2} mol/L 时，当单体浓度低于 0.0625 mol/L 时，形成的凝胶很脆，难以进行应力-应变力学性能测定。单体浓度从 0.0625 mol/L 增至 0.5 mol/L 时，凝胶断裂伸长率由 50%增至 1500%，但是凝胶拉伸强度和模量变化不明显（仍较低）。当单体浓度从 0.5 mol/L 增至 5 mol/L 时，凝胶拉伸强度和模量几乎随着单体浓度的增加而成比例地增加，凝胶的断裂伸长率则保持在 1500%左右。Haraguchi 等对不同单体浓度的干凝胶以及 Laponite 做了 XRD 分析，其结果表明，锂藻土在 $d=1.37$ nm 处有一衍射峰，单体浓度从 0.0625 mol/L 增至 0.25 mol/L 时，衍射峰的位置从 $d=1.95$ nm 增至 $d=3.71$ nm。这表明在单体浓度较低时，凝胶中形成的是高分子链对锂藻土粒子插层的结构。

[致谢] 感谢国家自然科学基金（No. 20534020 和 No. 50773024）的支持。

参 考 文 献

[1] Tanaka T, Fillmore D, Sun S T, Nishio I, Swislow G, Shah A. Phase transitions in ionic gels. Phys Rev Lett, 1980, 45: 1636～1639

[2] Okumura Y, Ito K. The polyrataxane gels: a topological gel by figure-of-eight cross-links. Adv Mater, 2001, 13 (7): 485～487

[3] Haraguchi K, Takehisa T. Nanocomposite hydrogels: A unique organic-inorganic network structure with extraordinary mechanical, optical, and swelling/de-swelling properties. Adv Mater, 2002, 14 (16): 1120～1124

[4] Gong J P, Katsuyama Y, Kurokawa T, Osada Y. Double-network hydrogels with extremely high mechanical strength. Adv Mater, 2003, 15 (4): 1155～1158

[5] Nicolai T, Cocard S. Light scattering study of the dispersion of laponite. langmuir, 2000, 16 (21): 8189～8193

[6] Mourchid A, Levitz P. Long-term gelation of laponite aqueous dispersions. Phys Rev E, 1998, 57 (5): 4887～4890

[7] Mourchid A, Lecolier E, Van Damme H, Levitz P. On viscoelastic, birefringent, and swelling prop-

erties of laponite clay suspensions: Revisited phase diagram. Langmuir, 1998, 14 (17): 4718~4723

[8] Negrete H N, Letoffe J M, Putaux J L, David L, Bourgeat L E. Aqueous dispersions of silane-functionalized laponite clay platelets: A first step toward the elaboration of water-based polymer/clay nanocomposites. Langmuir, 2004, 20 (5): 1564~1571

[9] Van Olphen H. Rheological phenomena of clay sols in connection with the charge distribution on the micelles. Discuss Faraday Soc, 1951, 11: 82~84

[10] Norrish K. The swelling of montmorillonite. Discuss Faraday Soc, 1954, 18: 120~134

[11] Haraguchi K, Li H J, Matsuda K, Takehisa T, Elliott E. Mechanism of forming organic/inorganic network structures during *in-situ* free-radical polymerization in PNIPA-clay nanocomposite hydrogels. Macromolecules, 2005, 38 (8): 3482~3490

[12] Kroon M, Wegdam G H, Sprik R. Dynamic light scatering studies on the sol-gel transition of a suspension of anisotropic colloidal particles. Phys Rev E, 1996, 54 (6): 6541~6550

[13] Nicolai T, Cocard S. Structure of gels and aggregates of disk-like colloids. Eur Phys J E, 2001, 5 (2):221~227

[14] Saunders J M, Goodwin J W, Richardson R M, Vincent B. A small-angle X-ray scattering study of the structure of aqueous laponite dispersions. J Phys Chem B, 1999, 103 (43): 9211~9218

[15] Levitz P, Lecolier E, Mourchid A, Delville A, Lyonnard S. Liquid-solid transition of Laponite suspensions at very low ionic strength: Long-range electrostatic stabilization of anisotropic colloids. Europhysics Letters, 2000, 49 (5): 672~677

[16] Pignon F, Magnin A, Piau J M. Thixotropic behavior of clay dispersions combinations of scattering and rheometric techniques. J Rheol, 1998, 42 (6): 1349~1373

[17] Martin C, Pignon F, Piau J M, Magnin A, Lindner P, Cabane B. Dissociation of thixotropic clay gels. Phys Rev E, 2002, 66: 021401-1~021401-11

[18] Bihannic I, Michot L J, Lartiges B S, Vantelon D, Labille J, Thomas F, Susini J, Salome M, Fayard B. First direct visualization of oriented mesostructures in clay gels by synchrotron-based X-ray fluorescence microscopy. Langmuir, 2001, 17 (14): 4144~4147

[19] Mourchid A, Delville A, Lambard J, Lecolier E, Levitz P. Phase diagram of colloidal dispersions of anisotropic charged particles: equilibrium properties, structure, and rheology of laponite suspensions. Langmuir, 1995, 11 (6): 1942~1950

[20] Ruzicka B, Zulian L, Ruocco G. More on the phase diagram of laponite. Langmuir, 2006, 22 (3): 1106~1111

[21] Tanaka H, Meunier J, Bonn D. Nonergodic states of charged colloidal suspenaions: repulsive and attractive glasses and gels. Phys Rev E, 2004, 69: 031404-1-031404-6

[22] Haraguchi K, Li H J. Mechanical properties and structure of polymer-clay nanocomposite gels with high clay content. Macromolecules, 2006, 39 (5): 1898~1905

[23] Liu Y, Zhu M F, Liu X L, Zhang W, Sun B, Chen Y M, Adler H J P. High clay content nanocomposite hydrogels with surprising mechanical strength and interesting deswelling kinetics. Polymer, 2006, 47 (1): 1~5

[24] Haraguchi K, Takehisa T, Fan S. Effects of clay content on the properties of nanocomposite hydrogels composed of poly (*N*-isopropylacrylamide) and clay. Macromolecules, 2002, 35 (27): 10162~10171

[25] Haraguchi K, Li H. control of the coil-to-globule transition and ultrahigh mechanical properties of PNIPA in nanocomposite hydrogels. Angew Chem Int Ed, 2005, 44: 6500~6504

[26] Haraguchi K, Takehisa T, Ebato M. Control of cell cultivation and cell sheet detachment on the surface of polymer/clay nanocomposite hydrogels. Biomacromolecules, 2006, 7 (11): 3267~3275

[27] Zhang W, Liu Y, Zhu M F, Zhang Y, Liu X L, Yu H, Jiang Y M, Chen Y M, Kuckling D, Adler H J P. Surprising conversion of nanocomposite hydrogels with high mechanical strength by posttreatment: From a low swelling ratio to an ultrahigh swelling ratio. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2006, 44 (22): 6640~6645

[28] Miyazaki S, Endo H, Karino T, Haraguchi K, Shibayama M. Gelation mechanism of poly (*N*-isopropylacrylamide)-clay nanocomposite gels. Macromolecules, 2007, 40 (12): 4287~4295

[29] Okay O, Oppermann W. Polyacrylamide-clay nanocomposite hydrogels: rheological and light scattering characterization. Macromolecules, 2007, 40 (9): 3378~3387

[30] Nie J, Du B, Oppermann W. Swelling, elasticity, and spatial inhomogeneity of poly (*N*-isopropylacrylamide) /clay nanocomposite hydrogels. Macromolecules, 2005, 38 (13): 5729~5736

[31] Shibayama M, Karino T, Miyazaki S, Okabe S, Takehisa T, Haraguchi K. Small-angle neutron scattering study on uniaxially stretched poly (*N*-isopropylacrylamide)-clay nanocomposite gels. Macromolecules, 2005, 38 (26): 10772~10781

[32] Nie J, Du B, Oppermann W. Dynamic fluctuations and spatial inhomogeneities in poly (*N*-isopropylacrylamide) /clay nanocomposite hydrogels studied by dynamic light scattering. J Phys Chem B, 2006, 110 (23): 11167~11175

[33] Haraguchi K, Farnworth R, Ohbayashi A, Takehisa T. Compositional effects on mechanical properties of nanocomposite hydrogels composed of poly (*N*, *N*-dimethylacrylamide) and clay. Macromolecules, 2003, 36 (15): 5732~5741

[34] Haraguchi K, Matsuda K. Spontaneous formation of characteristic layered morphologies in porous nanocomposites prepared from nanocomposite hydrogels. Chem Mater, 2005, 17 (5): 931~934

[35] Zhu M F, Liu Y, Sun B, Zhang W, Liu X L, Yu H, Zhang Y, Kuchling D, Adler H J P. A Novel highly resilient nanocomposite hydrogel with low hysteresis and ultrahigh elongation. Macromol Rapid Commun, 2006, 27 (13): 1023~1028

显微学最新进展——三维结构重构技术

闫寿科

（中国科学院化学研究所　100080　北京）

显微学是一门探索物质微观结构的科学，在生物、医学、化学、农林、地质以及材料等多个学科领域都起着非常重要的作用。显微镜是观察物质微观结构的最重要的设备，普通光学显微镜就可以使人眼睛的分辨能力从大约 0.2mm 拓展至亚微米量级，从而大大增强了人们观察微观世界的能力。然而，光学显微镜是利用可见光来看物体，能看到的物体的尺寸必须大于光的波长，否则光就会“绕”过去，致使普通光学显微镜的极限分辨本领为 0.2μm。为了从更小尺寸上研究物质的结构，必须创造出功能更强的显微镜。20 世纪 30 年代，利用快速运动的电子与样品中原子间的相互作用来展示样品的结构特征，制备了电子显微镜，第一台电子显微镜的分辨能力就达到了 50nm，约为当时光学显微镜分辨本领的 10 倍，于是电子显微镜开始受到人们的重视。自第一台电子显微镜问世，迄今已有 70 余年。半个多世纪以来，电子显微学的奋斗目标主要是力求观察更微小的物体结构、更细小的实体甚至单个原子，并获得有关试样的更多的信息。经过几十年的不断努力，电子显微技术在上述几个方面都有了长足的进展。例如，加速电压的提高及电子透镜旋转不对称性的补偿，使电子显微镜的分辨本领大幅度提高。另外，电子能量过滤器的使用，则可以滤去形成背底的非弹性散射电子和不需要的其他电子，得到具有一定能量的电子信息，通过能量过滤会聚束产生衍射和成像，能够清晰地显示出原来被掩盖的微弱结构信息和衍射电子花样。目前，电子显微镜的分辨本领提高到了 0.1nm，实现了原子结构的直接观察，从而成为人们在原子尺度深入研究物质内部结构的最有力的设备，尤其是随着科学技术的发展已进入纳米科技时代，电子显微镜更是显示出其强大的威力。

利用显微镜在对不同尺度结构进行实时观测时只能获得物质三维结构的二维平面投影，不能够获得深度信息，而有时样品不同深度处的结构完全不同。例如，取向聚丙烯基质上熔体结晶的聚乙烯薄膜，由于聚丙烯的诱导作用，聚乙烯会产生附生结晶[1]，形成交叉结构。事实证明，聚乙烯的附生结晶只发生在与聚丙烯直接接触的一个临界层内，当聚乙烯样品的厚度超过其临界附生层厚度时[2]，样品的表面层与内层就会显示出不同结构。由于透射显微镜是整个样品在厚度方向上的二维投影，会使某些真实结构被掩盖，给结构解释带来困难。为了

更深入、准确地研究物质的内部结构，显微学的发展又一次面临新的挑战。计算机图像处理的引入实现了显微学的突破性发展，为显微镜的应用开辟了一些崭新领域。例如，物体微细结构高分辨图像的三维重构技术，为许多学科的研究工作开拓了新的方向。

物体的三维结构重构功能首先实现于激光扫描共聚焦显微镜，其基本原理是通过聚焦试样的不同深度对样品进行层层扫描实现所谓的光学切片（optical slicing），以获得一系列的二维图像，然后通过计算机处理构筑三维结构。激光扫描共聚焦显微镜的发明首先令生物学家们非常兴奋，并很快在生物学领域得到广泛应用[3,4]。Verhoogt 等率先将激光扫描共聚焦显微镜用于高分子共混物的研究，证明了该技术在高分子科学领域应用的可能性[5]。此后，激光扫描共聚焦显微镜在高分子科学领域中的应用得到迅速推广，先后被用于高分子共混体系的相分离和结晶行为、剪切诱导的聚合物形态结构的形成、高分子胶体以及高分子膜的表面和内层结构等方面的研究工作[6~19]。图 1（a）～（f）反映样品同一区域但不同深度处的结构特征，图 1 中的亮区为聚丁二烯部分，暗区则为氘代聚丁二烯部分，图 1 中箭头则给出了样品不同深度对应的同一部位。

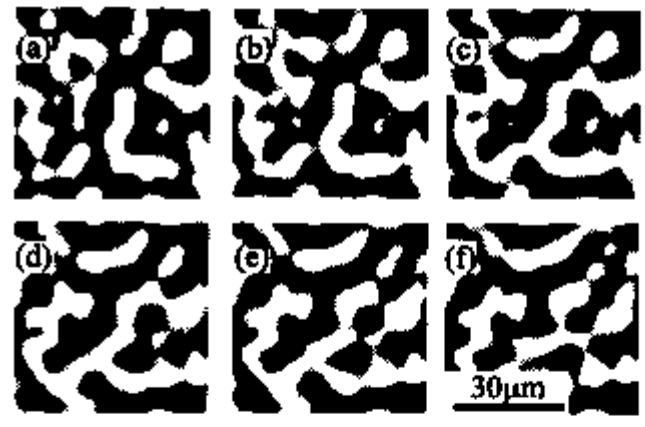


图 1　DPB/PB 共混物在 40℃经 28h 相分离后，样品距表面不同深处的激光扫描共聚焦显微镜光学切片二维图像，聚焦平面离样品表面的距离自（a）～（f）以 1μm 步长递增

实际上，基于激光扫描共聚焦显微镜的卓越深度分辨本领，通过该系列二维图像已经可以研究相区在空间的排列行为。例如，箭头所指白色聚丁二烯区域在表面层被氘代聚丁二烯包围［图 1（a）］，与邻近的聚丁二烯相区分离。随着聚焦平面的深入，在离表面约 3μm 处［图 1（c）］，该区域开始与邻近的聚丁二烯相区连接，在 5μm 深处［图 1（e）］，该区域则成为聚丁二烯相的交合点。在样品的更深处，该区域被氘代聚丁二烯占据。根据上述分析，已经能够说明该体系为双连续相，三维结构重构技术则更直观地展现体系的三维双连续相结构。

图 2 为氘代聚丁二烯（DPB）与聚丁二烯（PB）共混体系在 40℃经不同时

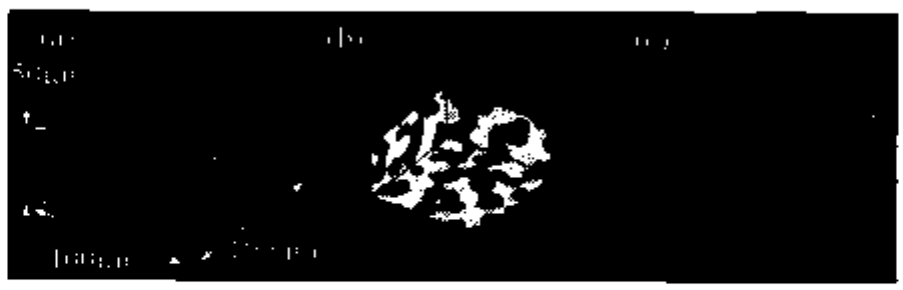


图 2　DPB/PB 共混物的激光扫描共聚焦显微镜三维重构图像

间的相分离后激光扫描共聚焦显微镜的三维重构图像[21]。图 2 中仅显示了 PB 为主要成分的相区，DPB 为主要成分的相区是空的。样品在 40℃的退火时间分别为：(a) 28h；(b) 48h；(c) 81h。图 2 (b) 中的一部分结构被移走，以清楚显示三维截面结构。图 2 不仅清楚地展现了 DPB/PB 共混物两种组分形成的相互贯穿双连续相三维结构，而且揭示了该体系相分离的演变过程。



图 3 异戊二烯-乙烯基吡啶共聚体系微相分离结构的二维电子显微镜照片
(样品经四氧化锇染色，暗区为异戊二烯相区)

上述例子说明激光扫描共聚焦显微镜的三维重构技术可以成功用于聚合物共混体系相分离结构的研究，类似的相分离行为同样发生在嵌段共聚物体系，不同的是由于化学键接，嵌段共聚物相分离通常形成纳米级周期性结构，如图 3 所示。对于此类体系，受分辨本领的限制，激光扫描共聚焦显微镜就显得束手无策了。透射电子显微镜三维结构重构技术为获得材料的纳米尺度三维结构信息提供了新途径，从而使得在过去的几年内取得了重大进展。类似于激光扫描共聚焦显微镜，透射电子显微镜三维结构重构也是基于一系列的二维图像，与激光扫描共聚焦显微镜所不同的是用于电子显微镜高分辨三维图像重构的二维投影图是通过样品倾斜获得的。分辨能力是电子显微镜的一个重要指标，对于透射电子显微镜三维结构重构技术而言，其分辨能力随二维投影图像数量的增加而增加。也就是说，要清晰分辨物体的高层次三维结构需要尽可能多地获得试样的二维投影[22]。然而，受仪器机械方面的限制，目前透射电子显微镜样品的极限倾斜角度约为±80°，电镜样品每次能够倾斜的最小角度同样受到限制，通常为 1°。因此，三维结构重构只能基于一定数量的二维投影图。

电子显微镜三维结构重构技术的发明先是为生物学家提供了一种强有力的技术手段，使细胞生物学家得以了解在复杂的细胞过程中各种相关细胞器之间的空间关系，不仅实现了对那些可以形成二维结晶样品的研究，而且还能够分析具有重要生物功能但不能形成二维结晶的大分子或分子聚集体的结构。尽管人们早在 20 世纪 80 年代末就已经认识到电子显微镜三维结构重构技术同样是材料科学结构研究的有力手段[23]，该技术在聚合物材料科学领域中的使用开始于 20 世纪 90 年代中期，但迄今为止只有少量关于两嵌段甚至三嵌段共聚物微相分离形成的复杂三维结构[24~28]。作为例子，图 4 给出了苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物微相分离结构的三维电子显微镜重构图像[21]。为了能看得更清楚，图 4 中聚异戊二烯为透明相，亮区和暗区均为聚苯乙烯相，选择不同颜色以表明两段聚苯乙烯形成的网络结构并不相交。

前面介绍了两种三维结构重构技术，二者分别在聚合物共混体系和嵌段聚合物体系中得到应用，成功构筑了由相分离产生的微米、纳米级三维结构。此处应当指出的是，三维重构技术不仅仅是为了构筑一些漂亮的三维图片，或者观察分相体系的截面结构，它能给出一些传统二维显微镜和散射技术无法获得的信息，为高分子非线性物理、非平衡态现象和对统计力学的深入研究提供了有效手段。例如，局部区域的表面形状对理解不同形态结构的形成和稳定性非常重要，而表面曲率是表征不同几何图形表面形状的重要参数，通过三维重构结构提供的大量信息使定量确定表面曲率成为可能。对嵌段聚合物而言，由于不相似组分链段所具有的不相容性，相分离后存在几类十分复杂的纳米尺寸界面相结构，这些局部界面结构在很大程度上决定了体系的总体结构。由此看来，其对局部界面相形状的测量具有重要科学意义，三维重构技术便可成功用于对此类区域结构的定量描述，从而获得结构形成的动态过程信息。另外，根据获得的三维重构结构离表面不同深度处的结构特征，三维重构技术还可以成功用于聚合物表面润湿性方面的研究。图 5 为 DPB/PB 共混物体系在载玻片间分相后的三维重构结构[21]，表面层（a）和本体层（b）结构明显不同，说明了 DPB 和 PB 在玻璃表面的不同润湿性。对样品不同深度的成分分析（图 6）进一步说明 PB 相在表面层的含量明显低于本体层，说明 PB 在玻璃表面的润湿性比 DPB 要差[21]。



图 4　苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物微相分离结构的三维电子显微镜重构图像



图 5　DPB/PB 共混物体系在载玻片间分相后表面层（a）和本体层（b）的不同三维相分离结构
（图中只显示了 PB 相）

综上所述，三维重构技术在聚合物分相结构研究方面的应用已经成功得到开发，并能够提供很多传统二维显微镜无法获得的信息，显示出了它得天独厚的优

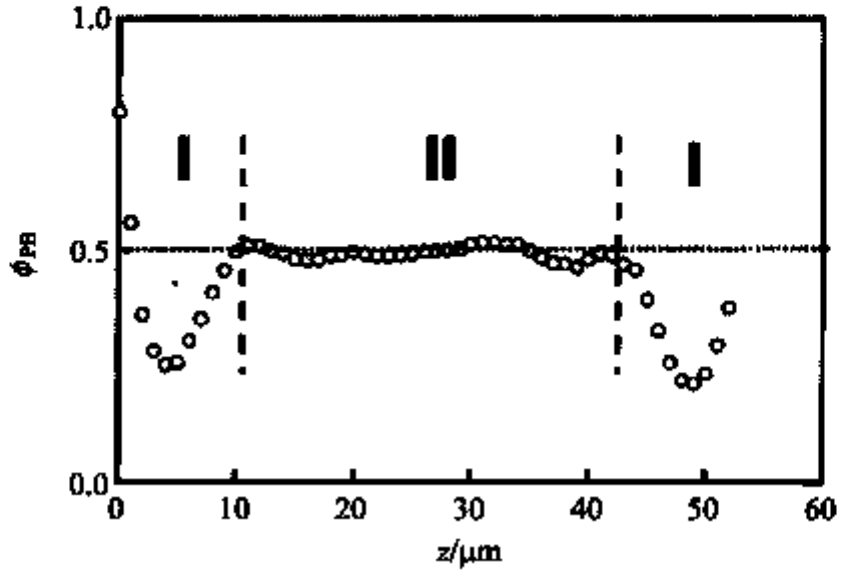


图 6 DPB/PB 共混物体系 PB 相含量与离玻璃表面距离的关系

势，由此可望推动聚合物相结构研究领域的深入发展。

参 考 文 献

[1] Yan S, Yang D, Petermann J. Polymer, 1998, 39: 4569～4578

[2] Yan S, Lin J, Yang D, Petermann J. Macromol. Chem. Phys., 1994, 195 (1): 195～201

[3] Wilson T. In: Handbook of biological confocal microscopy. Pawley J B ed. Plenum, New York, 1990, 167

[4] Wilson T. In: Confocal microscopy. Wilson T ed. Academic, London, 1990

[5] Verhoogt H, van Dam J, Posthuma de Boer A, Draaijer A, Houpt P M. Polymer, 1993, 34: 1325～1329

[6] Ribbe A E, Hashimoto T, Jinnai H J. Mater. Sci., 1996, 31: 5837～5847

[7] White W R, Wiltzius P. Phys. Rev. Lett, 1995, 75: 3012～3015

[8] Jinnai H, Nishikawa Y, Koga T, Hashimoto T. Macromolecules, 1995, 28: 4782～4784

[9] Jinnai H, Koga T, Nishikawa Y, Hashimoto T, Hyde S T. Phys. Rev. Lett., 1997, 78: 2248～2251

[10] Ribbe A E, Hashimoto T. Macromolecules, 1997, 30: 3999～4009

[11] Vorobyova O, Winnik M A. J. Polym. Sci. Part B, 2001, 39: 2317～2332

[12] Hopkinson I, Myatt M. Macromolecules, 2002, 35: 5153～5160

[13] Li L, Sosnowski S, Chaffey C E, Balke S T, Winnik M A. Langmuir, 1994, 10: 2495～2497

[14] Kumacheva E, Li L, Winnik M A, Shinozaki D M, Cheng PC. Langmuir, 1997, 13: 2483～2489

[15] Terada Y, Hirano S, Ikehara T, Nishi T. Polym. J., 2001, 33: 371～373

[16] Loren N, Altskaer A, Hermansson A M. Macromolecules, 2001, 34: 8117～8128

[17] Magoshi T, Ziani-Cherif H, Ohya S, Nakayama Y, Matsuda T. Langmuir, 2002, 18: 4862～4872

[18] Thomas J L, Olzog M, Drake C, Shih C H, Gryte C C. Polymer, 2002, 43: 4153～4157

[19] Raviv U, Frey J, Sak R, Laurat P, Tadmor R, Klein J. Langmuir, 2002, 18: 7482～7495

[20] Jinnai H, Nishikawa Y, Morimoto H, Koga T, Hashimoto T. Langmuir, 2000, 16: 4380～4393

[21] Jinnai H, Nishikawa Y, Ikehara T, Nishi T. Adv. Polym. Sci., 2004, 170: 115~167
[22] Crowther R A, DeRosier D J, Klug A. Proc. R. Soc. London A, 1970, 317: 319~340
[23] Spontak R J, Williams M C, Agard D A. Polymer, 1988, 29: 387~395
[24] Spontak R J, Fung J C, Braunfeild M B, Sedat J W, Agard D A, Kane L, Smith S D, Satkowski M M, Ashraf A, Hajduk D A, Gruner S M. Macromolecules, 1996, 29: 4494~4507
[25] Laurer J H, Hajduk D A, Fung J C, Sedat J W, Smith S D, Gruner S M, Agard D A, Spontak R J. Macromolecules, 1997, 30: 3938~3941
[26] Laurer J H, Ashraf A, Smith S D, Spontak R J. Langmuir, 1997, 13: 2250~2258
[27] Radzilowski L H, Carragher B O, Stupp S I. Macromolecules, 1997, 30: 2110~2119
[28] Jinnai H, Nishikawa Y, Spontak R J, Smith S D, Agard D A, Hashimoto T. Phys. Rev. Lett., 2000, 84: 518~521

嵌段聚合物超分子组装动力学过程研究进展

刘世勇　诸致远　王　颉　张璟焱

（中国科学技术大学高分子科学与工程系　合肥　230026）

1. 引　　言

典型的两亲性嵌段聚合物由一个亲水嵌段和一个疏水嵌段组成，因此它们也被称为高分子表面活性剂[1]。与小分子表面活性剂类似，两亲性嵌段聚合物在水溶液中可以自组装形成胶束，但它们一般具有较低的临界胶束化浓度（cmc）和胶束-单链交换速率[2]。高分子胶束具有负载和释放疏水药物的能力，同时又对膜有良好的渗透性，因此它在药物传输等方面具有潜在的应用价值[3~5]。但是，在大多数的两亲性嵌段聚合物自组装过程中，需要使用有机溶剂作为共同溶剂，这在很大程度上限制了它的应用范围。

近年来，全亲水性嵌段聚合物作为一类特殊的两亲性嵌段聚合物，由于其具有良好的水溶性和可调控表面活性而成为科学研究的热点之一[6~10]。这类嵌段聚合物一般由化学性质不同的两个或多个嵌段组成。在适当的条件下，它的每一个嵌段都具有水溶性。但是通过改变其水溶液的 pH、温度、离子强度等外部条件，其中的某一个嵌段会由亲水变为疏水，此时全亲水性嵌段聚合物就转化为典型的两亲性嵌段聚合物，并产生典型的胶束化过程[11~15]。正是由于具有这种独特的外部环境响应性，全亲水性嵌段聚合物相对于两亲性嵌段聚合物来说，具有更大的结构可调性和更丰富的自组装形态，从而极大拓展了其应用范围，如药物传递、基因疗法、矿化模板、金属胶体合成的诱导器及除盐薄膜等[16~20]。

过去，对这一领域的研究多集中在考虑如何设计全亲水性嵌段聚合物并通过外界条件的改变而获得更加丰富的胶束结构或形态上，即其重点在于最终平衡态胶束的结构表征，而对于胶束化动力学过程的相关研究极其缺乏。深入理解胶束化的动力学，研究它们的结构演化过程并探讨各种组装体之间的相互转化规律等对于调控自组装体的形态结构具有极其重要的意义，可以使我们在分子水平上进一步认识嵌段聚合物的自组装。

对于高分子表面活性剂胶束化动力学的研究，有关小分子表面活性剂胶束化动力学的相关研究结果无疑将具有重要的参考价值。有关小分子表面活性剂的胶束化动力学这方面的研究，从理论推导到实验验证等都已经比较成熟、完善，这

对于研究全亲水性嵌段聚合物的胶束化动力学有着很好的借鉴意义。

对于小分子表面活性剂组装体的动力学研究，Aniansson 和 Wall[21~23]首先提出了科学的假定并进行了验证，即通常所说的 A-W 理论。在这个理论中，总体上认为，小分子表面活性剂胶束在溶液中从一个平衡态向另一个平衡态转变的弛豫动力学是由两个连续的过程组成的：首先是一个快的过程（对应特征松弛时间 τ_1），在这个过程中胶束平均聚集数进行重新分配，而胶束的数均密度保持不变；紧接着是一个慢的过程（τ_2），这个过程对应着胶束的形成与解离，并伴随着胶束数均密度的变化。在 A-W 理论里有一个很重要的假定，即所有的转变过程都是通过单分子的插入/脱离机理来完成的。

$$A_1 + A_{n-1} \underset{k_n^-}{\overset{k_n^+}{\rightleftharpoons}} A_n \quad n = 2,3,4,\cdots$$

很多用于研究弛豫过程的经典技术都对这项分析结果进行了部分验证，如停流技术、温度跃变、压力跃变等。

然而，在进一步的实验中发现，当表面活性剂浓度较高时，部分实验结果与理论预测相背离，因此 Kahlweit 等[24,25]接着分析指出，较慢的弛豫过程，即胶束的形成与解离过程，有可能是遵循胶束的融合/裂分机理而进行的，即

$$A_k + A_l \rightleftharpoons A_i \quad k + l = i$$

首先将 A-W 理论应用到高分子表面活性剂体系胶束化动力学过程的是 Halperin 和 Alexander[26]，他们在定量分析的基础上考虑了聚合物单链从胶束中脱离的特征弛豫时间，并且认为高分子单链（unimer）的插入和离开（即单分子链的交换）是嵌段聚合物胶束化过程所遵循的唯一机理。这里需要指出的是，这个理论仅仅适用于初始平衡态胶束在微扰状态下的弛豫过程。

在相关的实验验证中，采用聚（环氧乙烷）-*b*-聚（环氧丙烷）-*b*-聚（环氧乙烷）（$E_nP_mE_n$）三嵌段聚合物作为模型体系，并利用带有光散射检测的温度跃变装置（$\Delta T=1\sim2℃$）[27~33]。

当温度正好在临界胶束温度（cmt）以上而在浊点（T_c）以下时，温度跃变实验结果探测到了两个弛豫过程，分别对应着 $E_nP_mE_n$ 嵌段聚合物链在胶束和溶液间的交换过程（快过程）和胶束的形成与解离过程（慢过程）[32,33]。这与小分子表面活性剂胶束的弛豫过程相对应。在快过程中，溶液的散射光强度增强，其特征弛豫时间 τ_1 随着嵌段聚合物的性质和体系温度的不同在 10μs～10ms 变化。我们知道，温度升高会导致 $E_nP_mE_n$ 嵌段聚合物的 cmc 减小，即溶液中单分子链的浓度将随温度的升高而降低。这时，溶液中过量的自由高分子单链就会插入到已形成的胶束当中，从而导致平均散射光强度的增加。随后的胶束形成/解离过程（慢弛豫过程）则伴随着散射光强的减小，其对应的特征弛豫时间 τ_2 在 0.2～100ms 变化，并且具有浓度依赖性[32,33]。这表明，对于 $E_nP_mE_n$ 三嵌段聚合物胶

束，其中的慢过程，即胶束的形成与解离过程，有可能是通过胶束的融合/裂分机理进行的，而这一实验结论与 Halperin-Alexander 的理论预测是相悖的。

进一步的实验还发现，$E_nP_mE_n$ 胶束的形成/解离过程具有很强的温度依赖性。实验检测到溶液散射光强度的变化幅度随着温度的升高迅速减小并最终在更高温度（T_v）下消失。因此，对于在 cmt 和 T_v 之间的温度跃变研究，慢过程总是对应着散射光强度的减小。但当温度高于 T_v 但是低于 T_c 时，慢过程则检测到散射光强度随时间的增加。Kositza 等[27,29]在实验中观察到了第三个弛豫过程，因此提出在 T_v 以上时，胶束将会进一步团簇。在这之后，Zana 等[28]又从理论和实验上指出第二个和第三个弛豫过程其实都对应着胶束的形成和解离过程。在这个慢过程中，散射光强度的变化幅度将随着温度的升高而从负值变为正值。

由上面的分析上可以看出，即便对于研究最为广泛的 $E_nP_mE_n$ 体系，体系在微扰状态下从一个平衡状态向另一个平衡状态转变的胶束化动力学过程，其遵循的机理还没有一个被普遍接受和认同的理论解释。

2. 嵌段聚合物胶束化动力学的理论研究

上面分析的关于 $E_nP_mE_n$ 嵌段聚合物体系的胶束化动力学，其研究对象都是基于在平衡状态下给予体系一个微小的扰动而导致的动力学弛豫过程。对于给予初始状态的一个比较大的扰动，如改变体系环境使嵌段聚合物实现从单分子链到胶束的转变，Mattice 等[34]通过理论模拟指出，这种转变是由两个连续的具有不同时间尺度的过程组成的。在快过程中，自由的高分子单链浓度迅速降低到接近 cmc，紧接着的慢过程通过一个中间状态向最终平衡态转变。Dormidontova 等[35~37]进一步提出了一个胶束的融合/裂分机理和单分子链的插入/脱离机理共同作用的联合机理。他们指出，在最初的快过程中，胶束的融合/裂分机理占主导地位，而在随后的慢过程中，单分子链的插入/脱离机理则占主导地位。这些理论和 A-W 理论中关于表面活性剂胶束的理论是不相一致的，也与 Halperin-Alexander[26]的理论预测相违背。近来，Semenov 等[38,39]对此问题又提出了新的假设，他们认为从单分子链到胶束的转变不能简单地用两个过程来描述，可能更加倾向于一个连续的弛豫过程，胶束的形成应该是通过单分子链连续的逐步缔合来实现的，即通过单分子链的插入/离开机理来进行的。

实验上有关嵌段聚合物的单链-胶束转变动力学的报道很少。Tuzar 等[40]用停流光谱技术研究了聚苯乙烯-*b*-氢化聚异戊二烯两嵌段聚合物和聚苯乙烯-*b*-氢化聚异戊二烯-*b*-聚苯乙烯三嵌段聚合物在选择性溶剂中胶束的形成和解离过程，得到的胶束形成和解离动力学曲线可以采用双指数一级动力学经验方程拟合，但

他们没有对拟合得到的两个特征弛豫时间给出合理的解释。

Honda 等[41,42]研究了聚（α-甲基苯乙烯）-*b*-聚（4-乙烯基苯乙醇）在苯甲醇中的胶束化动力学过程。该体系的组装过程极其缓慢，因此可以用动态和静态光散射（LLS）联用来研究其动力学过程。基于 A-W 理论，研究者认为这个体系对应的胶束化过程也是由两个连续的过程组成的。在快过程中，单分子链快速聚集形成准平衡态胶束，同时伴随着准平衡态胶束数均密度的增加和胶束尺寸的增大，但是准平衡态胶束数均密度的增加占主导地位。在慢过程中，准平衡态胶束尺寸增大并逐渐向最终平衡态胶束转变，在此过程中则伴随着部分准平衡态胶束的解离和胶束数均密度的下降。

Iyama 和 Nose[43]用光散射技术研究了稀溶液中聚苯乙烯-*b*-聚二甲基硅氧烷在正辛烷和甲基环己胺混合溶剂中的胶束化动力学过程。他们研究发现，在形成最终平衡态的球状胶束前，有一个聚集数目更多的过渡态，即柱状聚集体的存在。这种转变被认为是通过一个两步的机理来完成的。在最初的快过程中，形成一个亚稳态的柱状聚集体。在随后的慢过程中，这个过渡态结构通过聚合物链的插入/脱离机理转变为球状胶束。不过，需要指出的是，激光光散射的检测时间尺度决定了这些实验不能检测到转变的最初始阶段所发生的动力学演化过程。

3. 近期研究进展

全亲水性嵌段聚合物在外界条件改变时，如温度、pH 或离子强度发生变化时，能在单一溶剂水中自组装形成一种或多种组装结构。除了上面提到的对 $E_nP_mE_n$ 体系的温度跃变进行了研究以外，对于具有环境敏感性的嵌段聚合物的胶束化动力学还没有进行过研究。然而，这类研究在高分子表面活性剂上的应用，如作为分散剂、胶体稳定剂及在药物传输和释放载体等方面具有非常重要的基础研究价值。

我们课题组在环境敏感嵌段聚合物的胶束化动力学方面做了一些研究。我们首先研究了聚甲基丙烯酸单甘油酯-*b*-聚（甲基丙烯酸-2-二甲胺基乙酯）-*b*-聚（甲基丙烯酸-2-二乙胺基乙酯）（PGMA-*b*-PDMA-*b*-PDEA）体系的 pH 诱导胶束化动力学过程[44]。该三嵌段聚合物在 pH 小于 6 时，能以单链状态溶解于水中，当 pH 大于 7 时则形成以 PDEA 为内核、PDMA 为内壳、PGMA 为外壳的三层洋葱状胶束。

我们使用停流光谱技术来研究该嵌段聚合物在水溶液中的胶束化动力学过程。与温度跃变和激光光散射技术相比，停流技术可以检测的时间尺度要宽得多。我们所使用的停流光谱仪的死时间（dead time）在 2～3ms。因此，我们能实时检测到溶液环境条件改变后的瞬时变化，并在理论上能一直维持到无限长的

时间尺度，这就使我们有可能观察到胶束化动力学的整个过程。需要指出的是，激光光散射技术受样品制备条件（混合，过膜，温度平衡）和检测时间的限制，无法检测到最初 100～1000s 内的动力学过程。

图 1 为我们使用停流光谱仪记录下来的 PGMA-*b*-PDMA-*b*-PDEA 溶液从 pH 4 跃变到 pH 12 时散射光强随着时间的变化情况。从图 1 中可以看到，当 pH 改变以后，散射光强度迅速增大，然后上升趋势变缓，最终达到平衡。使用一级动力学方程去拟合该动力学曲线，即

$$\frac{I_t - I_\infty}{I_\infty} = \sum_{i=1}^{n} c_i e^{-t/\tau_i}$$

式中，I_∞和 I_t 分别为最终平衡态时和 t 时刻的散射光强度。结果发现，使用单指数函数不能很好地拟合该动力学曲线，特别是在最初始的 0.2s 之内，拟合情况更为不好，而这一段过程却是我们最感兴趣的，换用双指数函数则能很好地拟合该曲线。

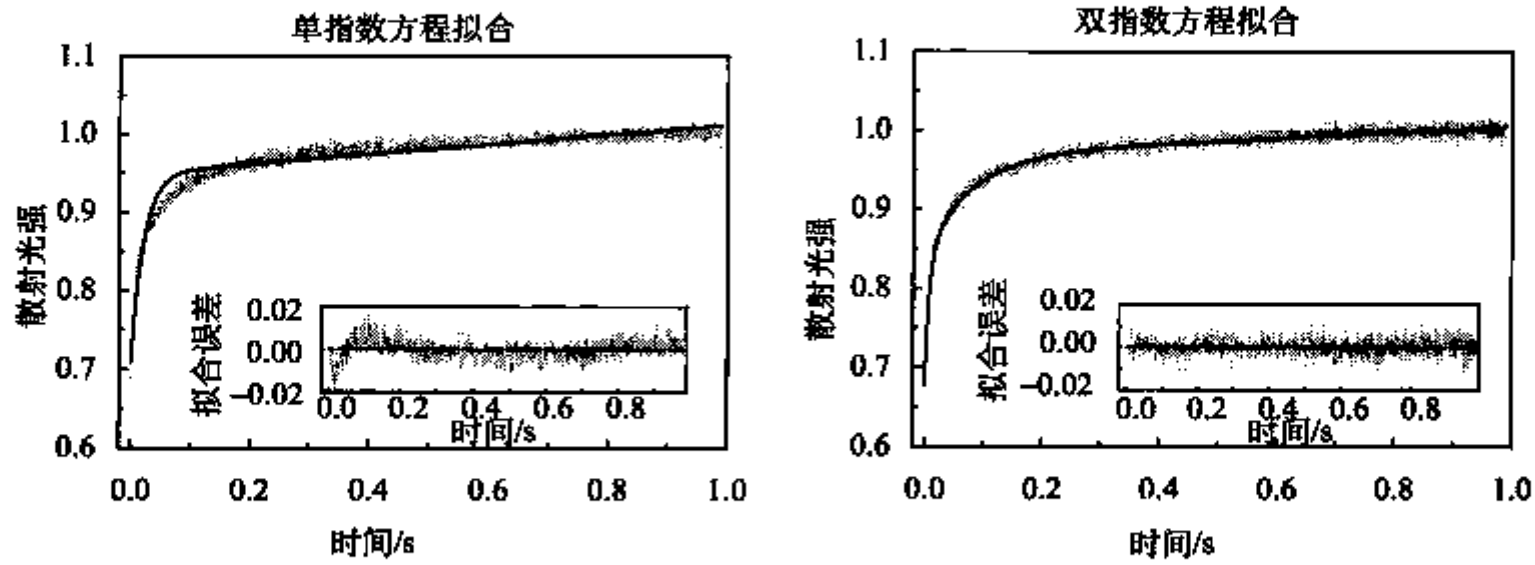


图 1 典型 pH 诱导胶束化动力学曲线及其一级动力学方程拟合

通过双指数一级动力学方程我们得到了两个特征弛豫时间 τ_1 和 τ_2，还可以利用下面的公式

$$\tau_f = c_1\tau_1 + c_2\tau_2$$

来计算整个胶束形成过程中所对应的特征弛豫时间 τ_f。这两个特征弛豫时间对应着胶束形成的两个连续的过程，τ_1 对应着单分子链向准平衡态胶束的转变，而 τ_2 则对应着胶束的形成和解离过程。

为了深入理解这两个动力学过程所对应的机理，我们研究了聚合物浓度对这两个特征弛豫时间的影响。我们发现，τ_1 随着聚合物的浓度增大而降低，具有浓度依赖性，而 τ_2 则基本不随聚合物浓度的变化而变化，没有浓度依赖性。当溶液 pH 发生急剧变化时，由于 PDEA 嵌段变得不溶于水，分子状态溶解的高

分子链迅速聚集形成许多小的聚集体，这些小的聚集体的平均聚集数（N_{agg}）很少；此外，这些小胶束壳层的 PGMA-*b*-PDMA 嵌段的表面密度很低，在两个胶束动态接触后，壳层链段互相渗透和胶束内核融合到一起所需克服的势垒很小。此时，胶束的融合应为主要的胶束增长机理。当胶束的 N_{agg}增长到一定程度的时候，胶束壳层亲水链段因表面密度增大而部分伸展。此时当两个胶束动态接触时，胶束内核的融合将因为壳层亲水链段相互渗透困难而需要克服较大的势垒，因此胶束间的融合过程被部分抑制，这也标志着第一个过程的结束。

准平衡态胶束形成后，溶液中高分子单链的浓度接近于 cmc，准平衡态胶束逐步向平衡态胶束转变，此时由于势垒作用胶束的融合过程不易进行，因此胶束的增长是通过高分子链的插入与离开机理进行的。在这个过程中，必然伴随着部分准平衡态胶束的解离，这一解离过程即为限速步骤。

需要指出的是，在水溶性嵌段聚合物胶束的实际应用中往往都存在一些添加物，如盐类。溶液中加入的盐对可溶解嵌段的溶解性和嵌段聚合物在溶液中的聚集行为都会产生影响。因此，我们进一步研究了在外加小分子盐 NaCl 存在下的嵌段聚合物的胶束化动力学行为[45]。通过比较我们总结出，随着小分子电解质 NaCl 的加入，胶束化的快过程始终按照胶束的融合/裂分机理进行；对于慢过程，即胶束的形成和解离过程，所遵循的机理则逐渐产生了转变，从低盐浓度下的单分子链的插入/脱离机理逐渐转变为单分子链的插入/脱离和胶束融合/裂分机理并存的一种联合机理，最终达到在高盐浓度下（1mol/L）完全转变为胶束的融合/裂分机理。由于盐的加入会使亲水嵌段的溶解性下降，因此在准平衡态胶束形成后，处于胶束壳层的亲水链段伸展性变差，胶束核之间在动态接触后融合到一起需要克服的势垒减小，胶束的融合/裂分机理则会逐渐占据主导地位。

图 2 描绘了 PGMA-*b*-PDMA-*b*-PDEA 嵌段聚合物溶液在 pH 跃变下怎样从单分子链状态转变成胶束结构，并重点说明了在没有盐存在的条件下，胶束化的慢过程遵循着单分子链的插入/离开机理，而在一定盐浓度下（1mol/L NaCl），

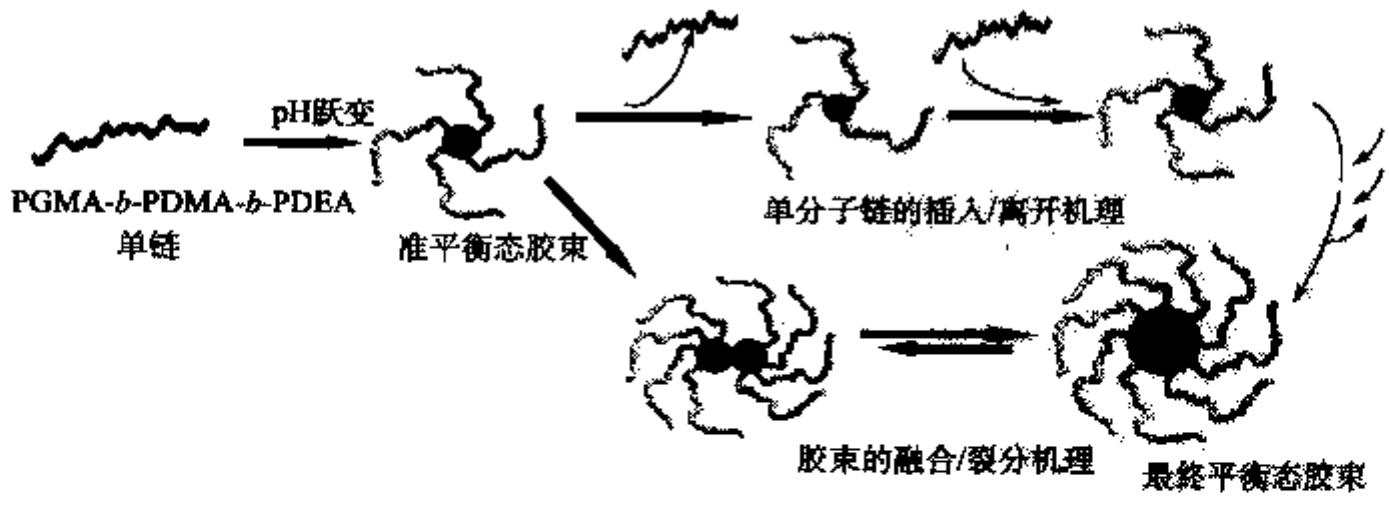


图 2　胶束化过程中高分子单链的插入/脱离机理和胶束融合/裂分机理示意图

该过程遵循的机理则转变成胶束的融合/裂分机理。

在以后的分析中，我们又注意到，停流光谱仪检测到的散射光强度的变化只能反映胶束化过程中平均聚集数 N_{agg} 的变化。从理论上预测，在胶束化开始阶段，会有一个从单分子链状态到开始出现大量的只有几条链聚集成的小胶束的过程，这个过程对应的散射光强度变化并不明显，因此实验中没有检测到这个过程。只有当聚集数较大的时候，弛豫过程对应的散射光强度的变化才能被检测到。在前面的讨论中我们总结过，快过程（τ_1）对应于准平衡态胶束的形成过程。但严格来说，对这个快过程的准确描述应当是：当外部环境条件改变后，单分子链以极快的速度聚集形成大量的小胶束，几乎在同时，单链浓度降低到接近于临界胶束化浓度（cmc）；随后，这些小胶束再经历进一步融合，形成准平衡态胶束。目前，利用停流光谱仪和光散射光强变化联用的检测手段，还不能区分这些次过程，特别是对于小胶束的形成过程，很难得到确凿的实验依据。另外，对于慢过程（τ_2）后期发生在胶束核或壳上的链段内部的结构调整也很难通过时间分辨散射光强的手段进行监测。

众所周知，相对于散射光强检测手段来说，荧光检测手段具有相对较高的灵敏性。在目前的研究体系中，芘由于其单线态寿命长，其发射光谱的精细结构对于体系所处环境的极性特别敏感，而且可作为非辐射能量转移过程的受体，因而被广泛用作研究水溶性聚合物的荧光标记物，用于检测聚合物结构变化和动力学过程。当两个相邻的芘基团相互靠近到 4～5Å 以内时，能形成激基缔合物峰（excimer），将其用于检测只包含几个芘基团的小聚集体的形成将非常灵敏。因此，我们进一步将这种荧光检测手段与停流技术联用，通过跟踪激基缔合物与单体荧光强度比（I_E/I_M）的变化，相信可以得到更多的精细信息。

在实验中，我们将荧光探针芘引入到聚合物当中，合成了端基带芘标记的聚（甲基丙烯酸-2-二乙胺基乙酯）-*b*-聚（甲基丙烯酸-2-二甲胺基乙酯）（Py-PDEA-*b*-PDMA）[46]。该嵌段聚合物在水溶液中可以表现出与前面介绍的 PGMA-*b*-PDMA-*b*-PDEA 三嵌段聚合物相似的胶束化行为：在中性或碱性条件下，可以形成以疏水的 PDEA 嵌段为核、以亲水的 PDMA 嵌段稳定的胶束。我们将芘基团标记于 PDEA 嵌段末端，这样我们就可以利用停流光谱仪的荧光检测设备跟踪 Py-PDEA-*b*-PDMA 的 pH 诱导胶束化动力学过程。同时，结合停流光谱仪的散射光强检测手段，我们便可以掌握更多的证据进一步了解嵌段聚合物胶束化自组装行为的动力学机理。

图 3 中的（a）和（b）为我们分别利用停流光谱仪的散射光强和荧光检测设备得到的对于相同胶束化过程的动力学检测结果。当聚合物溶液从 pH 为 4 跃变到 pH 为 9 时，散射光强和激基缔合物与单体荧光强度比（I_E/I_M）呈现的变化基本一致：起初都有突然的剧烈增长，接着再缓慢增长直至达到平衡。与前面的

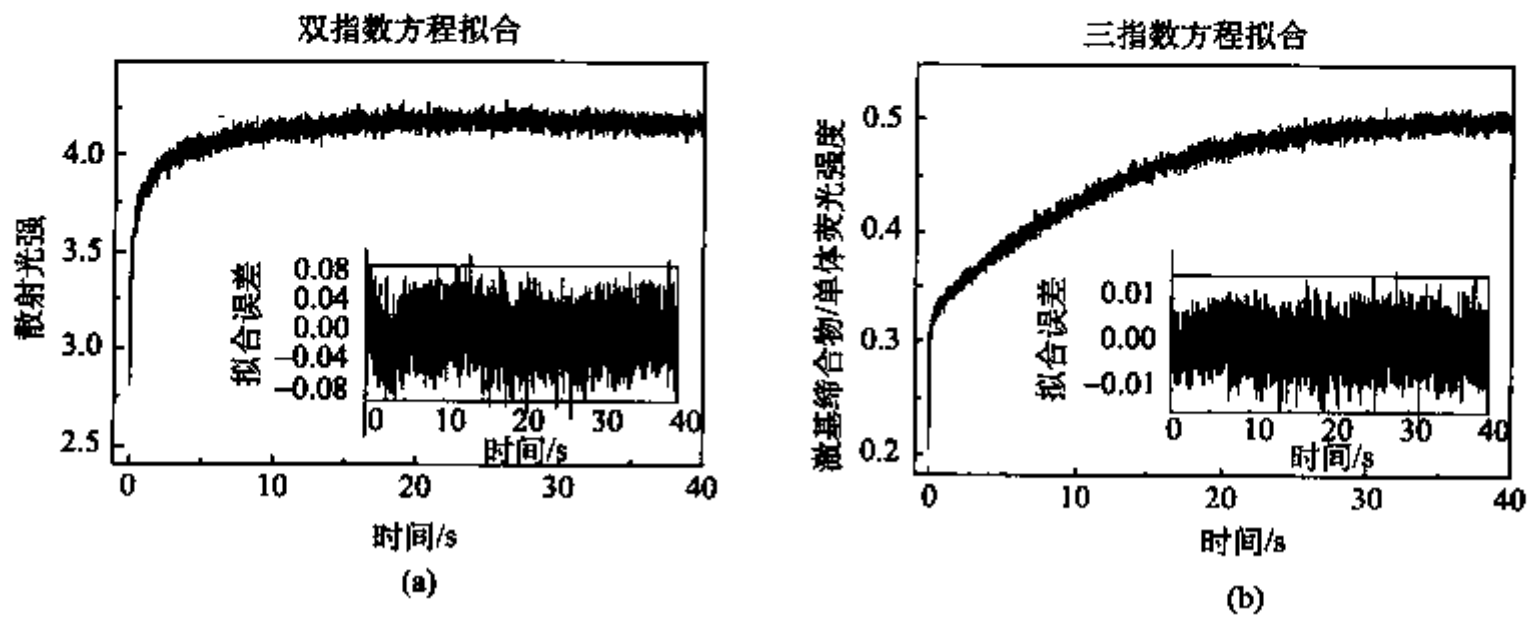


图 3　pH 诱导胶束化过程光散射强度和激基缔合物与单体荧光强度比随时间的变化及其多指数一级动力学方程拟合

分析结果一致，散射光强变化的动力学曲线用双指数一级动力学方程可以很好地拟合，得到的两个特征弛豫时间常数 $\tau_{1,scat}$ 和 $\tau_{2,scat}$ 分别对应于准平衡态胶束的形成和最终平衡态胶束的形成。然而，有趣的是，I_E/I_M 在最开始的 10 ms 内有一个更加剧烈的突增，其相应的动力学曲线需要用三指数一级动力学方程来拟合，继而推导出三个特征弛豫时间常数（$\tau_{1,fluo} < \tau_{2,fluo} < \tau_{3,fluo}$）。最重要的发现是，$\tau_{1,scat}$ 与 $\tau_{2,fluo}$ 的时间尺度基本上一致，这样，荧光检测得到的胶束化初期的快过程（$\tau_{1,fluo}$～4ms）就可能对应于理论上预测的小胶束的形成过程，这是从实验上第一次找到关于这个过程的直接证据，用前述采用散射光强的检测手段是无法获得的。

在胶束化动力学机理的摸索过程中，除了 pH 诱导胶束化过程，对于其他方式诱导的胶束化过程也尝试进行了研究。嵌段共聚物聚（*N*-异丙基丙烯酰胺）-*b*-聚（甲基丙烯酸-2-二乙胺基乙酯）（PNIPAM-*b*-PDEA）在水溶液中表现出独特的胶束化现象[47]：在室温下，当 pH<6.5 时，聚合物以单分子链状态溶解；当 pH>7.5 时，可以形成以 PDEA 为核的胶束；当 pH<6.5 而温度高于 PNIPAM 嵌段的最低临界溶解温度（LCST）时，聚合物又可以自组装成为结构反转的以 PNIPAM 为核的胶束。全亲水性嵌段聚合物在水溶液中表现出来的这种现象也被称为多重胶束化行为。

我们用停流技术对 PNIPAM-*b*-PDEA 的多重胶束化动力学过程进行了比较[47]。在室温下，当溶液的 pH 从 4 跃变到 12 时，形成了以 PDEA 为核的胶束，其动力学曲线可以很好地使用双指数一级动力学方程进行拟合，得到两个特征弛豫时间常数，即 τ_1 和 τ_2。这两个弛豫时间也分别对应于准平衡态胶束形成及其随后的形成/解离这两个物理过程。另外，由于 τ_2 随着聚合物浓度的增长而

下降，我们预测了第二个慢过程，即胶束的形成和解离是通过胶束融合/裂分机理进行的。这与我们之前得到的结论一致。

另外，当保持聚合物溶液的 pH 为 4，但温度从 20℃跃变到 45℃时，可以形成以 PNIPAM 为核的胶束。利用停流光谱仪得到的动力学曲线同样可以很好地对其进行二次拟合，也得到两个特征弛豫时间常数，即 τ_1 和 τ_2，其对应的机理一致。唯一不同的是，从 τ_2 的浓度依赖性上来看，平衡态胶束的形成应该是遵循着单分子链的插入/脱离机理。这一点从不同的诱导方式来分析也可以得到很好的解释。所以，从实验结果来看，温度诱导胶束化的动力学分析结果与 pH 诱导胶束化的动力学分析结果基本一致，进一步证实了前面分析的可行性。

在此基础上，我们进一步研究了胶束反转的动力学过程。由于 PNIPAM-*b*-PDEA 嵌段聚合物的胶束结构反转会涉及两个外部环境条件（温度和 pH）的改变，这将使研究胶束结构反转的动力学机理变得复杂，因此我们首先研究了在单一驱动作用下的胶束反转动力学。

我们曾经报道过聚（4-乙烯基苯甲酸)-*b*-聚［甲基丙烯酸-2-(*N*-吗啉基）乙酯］(PVBA-*b*-PMEMA）两性离子聚合物的多重胶束化行为[48]。在高 pH 和无盐存在的情况下，聚合物呈现单分子溶解状态，此时降低溶液的 pH 将诱导形成 PVBA 为核的胶束；当溶液中有 0.8mol/L Na_2SO_4 存在时，在酸性和碱性条件下将分别诱导形成 PVBA 为核的胶束和 PMEMA 为核的胶束。图 4 描述了三种状态之间的转换及其所需要的条件。

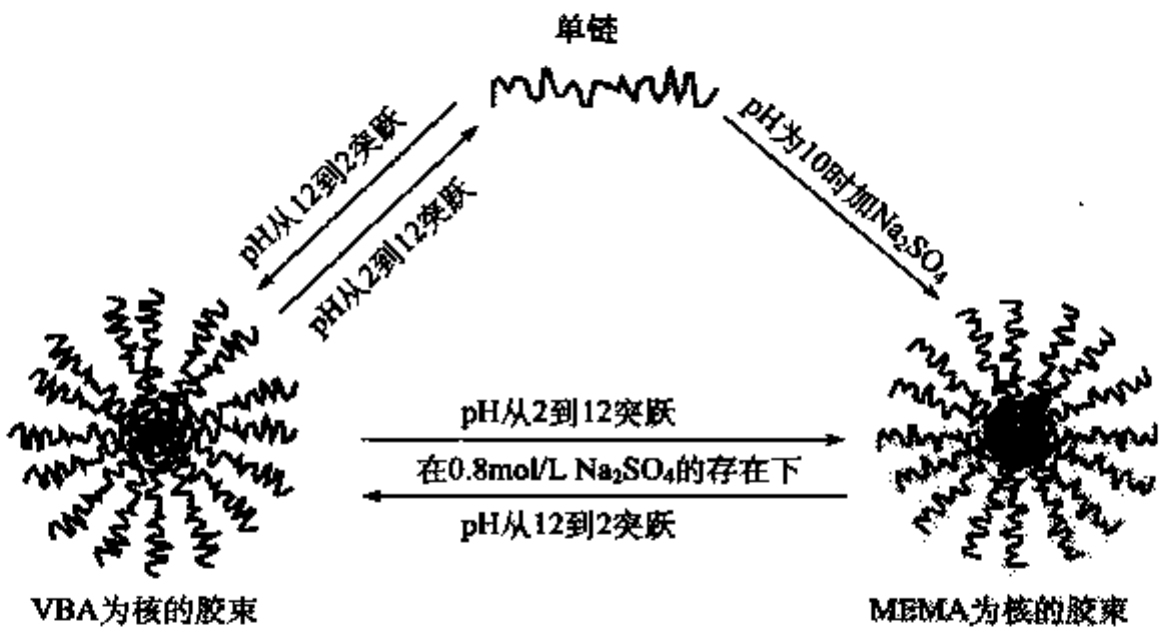


图 4 PVBA-*b*-PMEMA 嵌段聚合物“schizophrenic”胶束化行为示意图

pH 诱导 PVBA 为核的胶束化动力学与我们之前报道的 PGMA-*b*-PDMA-*b*-PDEA 三嵌段的胶束化动力学很类似，其动力学曲线同样可以用双指数一级动力学方程来进行拟合。在快过程（τ_1）中，首先单链快速聚集形成小的聚集体，然

后这些小的聚集体之间相互融合形成准平衡态胶束。慢过程所对应的弛豫时间 τ_2 与聚合物的浓度无关，表明准平衡态胶束到最终的平衡态胶束的转变过程是通过单链插入/脱离机理完成的。

盐诱导 PMEMA 为核的胶束化动力学曲线的拟合结果与 pH 诱导 PVBA 为核的胶束化动力学结果略有不同。在此过程中，τ_2 是随着聚合物浓度的增加而下降的，这表明在这个慢过程中，胶束的融合/裂分机理也参与其中并发挥作用，这也许是由于高盐浓度导致的，这与小分子表面活性剂胶束的动力学过程相一致。

当溶液中有 0.8mol/L Na_2SO_4 存在时，PVBA 为核的胶束和 PMEMA 为核的胶束将分别在 pH 为 2 和 pH 为 12 的条件下形成。因此，通过 pH 从 2 到 12 的跃变可以实现 PVBA 为核的胶束到 PMEMA 为核的胶束的反转。一个值得重视的问题是，PVBA 为核的胶束与 PMEMA 为核的胶束之间的反转动力学与单链-胶束转变的动力学机理是否是一样的呢？从理论上说，pH 诱导的两种胶束结构之间的反转一般有如下三种机理：①如果最初的疏水内核转变为亲水性的速度比亲水外壳转变为疏水性的速度要快，胶束反转的过程将会首先是胶束的解离形成单链然后单链再重新形成具有反转结构的胶束；②如果外壳转变为疏水性的速度比内核转变为亲水性的速度快，将会经历胶束间的相互凝聚，然后才是胶束结构的反转；③如果内核转变为亲水性的速度和外壳转变为疏水性的速度在同一时间尺度上，将会经历简单的胶束反转过程，在这种情况下，胶束的稳定性不发生改变。

图 5 给出的是在 0.8mol/L Na_2SO_4 存在的条件下，pH 从 2～12 的跃变导致 PVBA 为核的胶束到 PMEMA 为核的胶束反转的典型动力学曲线。值得注意的是，在最初的 0.2 s 内，散射光强有一个很快的下降；然后，在较长的时间尺度里散射光强又缓慢上升最后达到一个稳定值。散射光强的最初下降应该是由于 PVBA 为核的胶束解离成单链而引起的。因为从之前的实验结果来看，无盐状态下 PVBA 为核的胶束解离在2～3 ms 内就能够完成了，所以由此可以看出，盐的加入延迟了胶束的解离过程。

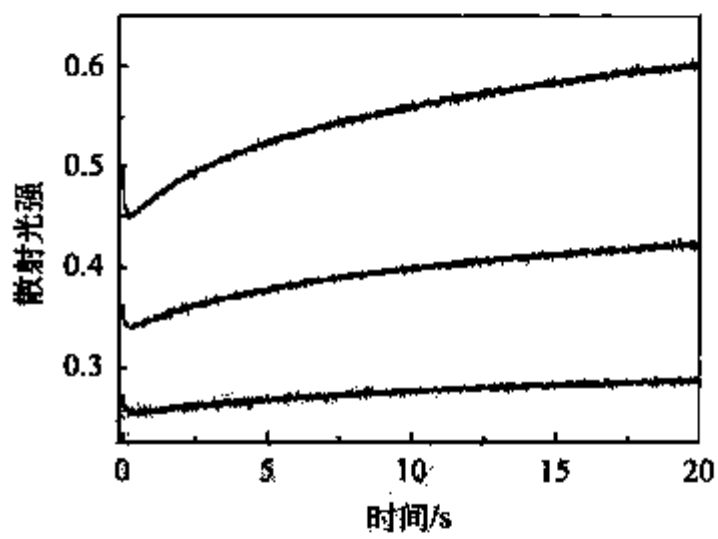


图 5 pH 诱导 PVBA 为核的胶束到 PMEMA 为核的胶束反转的典型动力学曲线

我们可以预计，在停流光谱仪的死时间（2～3 ms）之内，PVBA 为核的胶束会有一个初始融合过程形成比较松散的聚集体；在相同的时间尺度内，胶束核中的 VBA 嵌段会被电离，使其溶解性变好，这将会导致单独的 PVBA 为核的胶

束解离成单链以及部分的松散聚集体解体；最终解离出来的单链重新自组装形成 PMEMA 为核的胶束。

在 pH 发生跃变后最初的 1～2s 之内，PVBA 为核的胶束解离成单链，部分胶束融合形成的松散聚集体瓦解，这种趋势优于单链重新聚集成 PMEMA 为核的胶束。过了这段时间之后，PVBA 为核的溶剂化过程基本完成，松散聚集体结构的重新调整以及单链聚集形成 PMEMA 为核的胶束过程占主导地位，从而导致散射光强在后期持续增加。

当溶液中含有 0.8mol/L Na_2SO_4 时，通过 pH 从 12 到 2 的跃变可以实现 PMEMA 为核的胶束到 PVBA 为核的胶束的反转。与从 PVBA 为核的胶束到 PMEMA 为核的胶束的反转过程不同，我们没有观测到一个最初的快速下降，所以 PMEMA 为核的胶束解离成单链的过程可能没有发生。我们假定结构的反转首先经历大的 PMEMA 为核的胶束裂分形成 PVBA 为核的胶束，紧接/伴随着发生单链和形成的 PVBA 核的胶束之间的再分配。这个过程的动力学曲线可以被单指数一级动力学方程很好地拟合，这说明此过程与单链到胶束过程的机理是不同的。

关于胶束反转动力学的普遍结论需要研究不同的体系才能得到。因此，我们合成了一种新型的嵌段聚合物，即聚［甲基丙烯酸-2-(*N*-吗啉基)乙酯］-*b*-聚(*N*-乙烯基苄基吡啶乙磺酸)（PMEMA-*b*-PSVBP)[49]，它包含有两个盐敏的嵌段。在水溶液中，当 Na_2SO_4 的浓度大于 0.6mol/L 的时候，PMEMA 链段会变的不溶解，而在 NaBr 大于 0.2mol/L 的条件下，PSVBP 链段可以很好地溶解。因此，我们可以通过在水溶液中调节加入的盐的种类和浓度得到三种不同的状态——单链、PMEMA 为核的胶束、PSVBP 为核的胶束。

盐诱导 PMEMA 为核的胶束化动力学的结论与 PVBA-*b*-PMEMA 体系基本一致。然而稀释诱导的 PSVBP 为核的胶束化的动力学机理与 PMEMA 为核的胶束化动力学却不一样。散射光强在最初的时候达到一个极大值，这表明，当溶液中的 NaBr 浓度有一个突然下降的时候，PMEMA-*b*-PSVBP 的聚合物链会由于 PSVBP 链段变的不溶解而快速地聚集成较大的聚集体，然后这个大的聚集体通过重新调整慢慢达到较小的更加稳定的 PSVBP 为核的胶束状态。

PSVBP 为核的胶束在无盐存在的条件下形成，同时加入 Na_2SO_4 和 NaBr，PSVBP 为核的胶束可以反转成 PMEMA 为核的胶束。图 6 为不同最终聚合物浓度下的 PSVBP 为核的胶束到 PMEMA 为核的胶束的反转动力学曲线。当最终聚合物浓度小于等于 0.15 g/L 时，没有观测到松弛过程，这表明这个浓度低于 PMEMA 为核的胶束的 cmc。当最终聚合物浓度在 0.4～0.6 g/L 的时候，散射光强缓慢上升，然后达到稳定值。

比较有趣的现象是，当聚合物的最终浓度大于或等于 0.7 g/L 的时候，散射

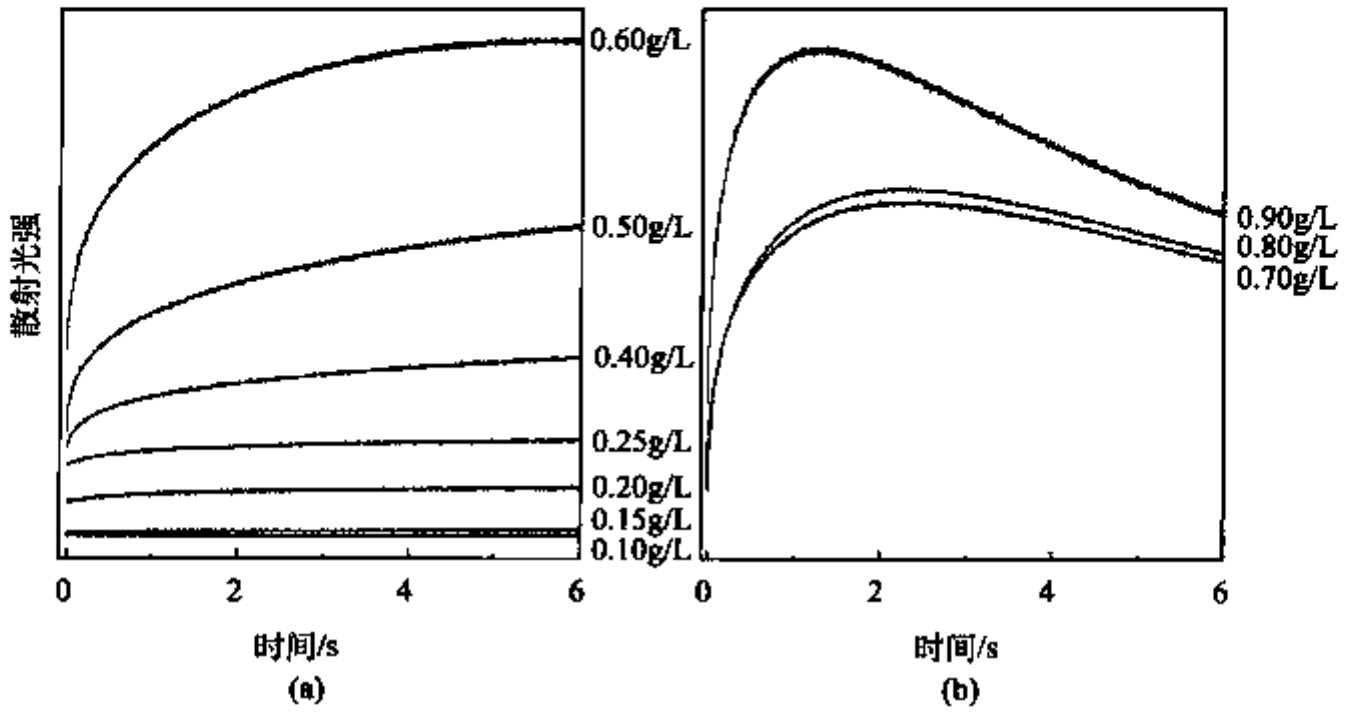


图 6　盐诱导 PSVBP 为核的胶束到 PMEMA 为核的胶束的反转动力学曲线

光强先是达到一个极大值，然后再缓慢下降。这个结果表明，在高的聚合物浓度下，由扩散所控制的不稳定 PSVBP 为核的胶束之间的融合占主要地位。随后的散射光强的缓慢下降可以归结为形成的融合聚集体的再调整，伴随形成溶剂化的 PSVBP 壳和 PMEMA 核的胶束结构。

图 7 显示的是当最终聚合物浓度大于等于 0.7 g/L 的时候，PSVBP 为核的胶束到 PMEMA 为核的胶束反转可能遵循的机理示意图。当两种盐的浓度发生跃变之后，作为壳的 PMEMA 链段迅速变得不溶解，同时作为核的 PSVBP 核会部分解离成单链状态，剩余的不稳定的以 PSVBP 为核的胶束经历胶束间的融合形成大的聚集体；进一步融合后的大聚集体中的 PSVBP 链段完全溶剂化，最终形成稳定的以 PSVBP 为壳和以 PMEMA 为核的胶束结构。

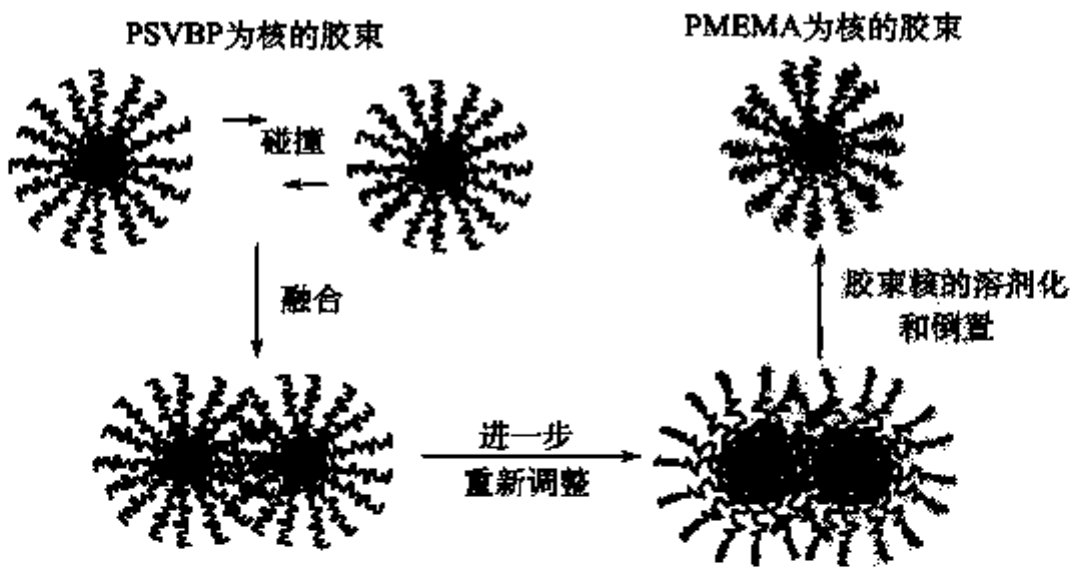


图 7　盐诱导 PSVBP 为核的胶束到 PMEMA 为核的胶束反转示意图

研究结果表明，与稀释诱导 PMEMA 为核的胶束解离相比，盐诱导 PSVBP 为核的胶束解离过程要慢得多，这个区别是导致两种胶束反转过程遵循不同动力学机理的原因。当溶液中同时含有 0.8mol/L Na_2SO_4 和 0.5mol/L NaBr 的时候，PMEMA 为核的胶束形成。用水进行稀释，使溶液中两种盐的浓度同时下降，将会得到 PMEMA 为核的胶束到 PSVBP 为核的胶束的反转。由于引起 PMEMA 链段不溶解的 Na_2SO_4 和引起 PSVBP 链段溶解的 NaBr 的临界浓度分别是 0.6 mol/L 和 0.2 mol/L，稀释将先会导致 PMEMA 为核的胶束解离成单链，然后进一步的稀释引起反转的 PSVBP 为核的胶束结构的形成。图 8 为盐诱导 PMEMA 为核的胶束到 PSVBP 为核的胶束反转的动力学曲线，整个过程先是经历 PMEMA 为核的胶束的解离，然后是单链再形成 PSVBP 为核的胶束。

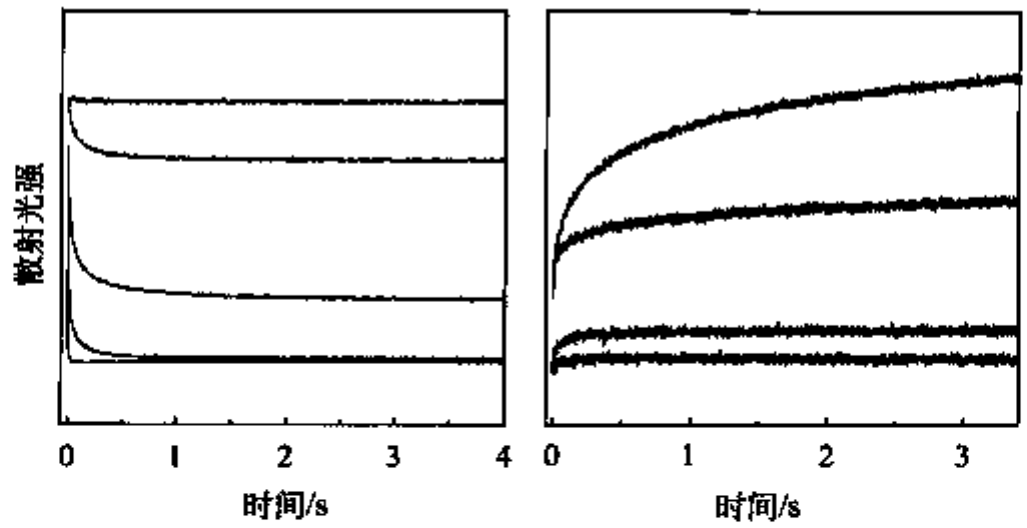


图 8 盐诱导 PMEMA 为核的胶束转化为 PSVBP 为核的胶束的动力学过程

4. 存在的问题与展望

以上内容主要叙述了停流技术在研究高分子表面活性剂胶束化动力学方面的应用。需要指出的是，停流法是研究蛋白质折叠动力学的经典研究方法，它还广泛地应用于有机反应动力学和分析化学等领域。我们进一步的研究表明，停流法还可用于合成高分子单链的折叠动力学[50]、嵌段聚合物之间因聚离子复合或氢键复合形成络合物胶束的动力学过程[51]、微凝胶收缩/溶胀的动力学、合成高分子链间通过主客体包结络合作用的过程、合成高分子/生物大分子（DNA，蛋白质）相互作用，以及以水溶性高分子为人工伴侣的蛋白质折叠过程等。将停流技术介入高分子物理的基础研究，将为进一步在分子水平上理解这些过程开拓一个新的研究手段。

对由 pH、温度或离子强度等环境因素诱导的高分子表面活性剂胶束化及胶束反转的过程的初步研究结果表明，对于部分物理过程还有待于进一步深入研

究。只有进一步对具有不同影响因素的更多体系进行详细的探索，结合其他物理检测手段等，才能得到关于嵌段聚合物胶束化动力学的普遍结论。另外，对于嵌段聚合物胶束化动力学的相关理论研究还有待于深入和完善。这些基础研究将使环境敏感水溶性聚合物的潜在应用价值不断被发掘。因此，进一步研究组装体的形成和结构演化的动力学，揭示其响应的内在机理和过程，将会对材料科学、医药学、生物化学和高分子科学都具有重要的指导意义。

参 考 文 献

[1] Riess G. Progress in Polymer Science, 2003, 28: 1107～1170

[2] Piirma I. Surfactant science series 42. New York: Marcel Dekker, 1992

[3] Gan Z H, Jim T F, Li M, Yuer Z, Wang S G, Wu C. Macromolecules, 1999, 32: 590～594

[4] Kim S Y, Lee Y M. Biomaterials, 2001, 22: 1697～1704

[5] Kataoka K, Harada A, Nagasaki Y. Advanced Drug Delivery Reviews, 2001, 47: 113～125

[6] Alarcon C D H, Pennadam S, Alexander C. Chem Soc Rev, 2005, 34: 276～285

[7] Rodriguez-Hernandez J, Checot F, Gnanou Y, Lecommandoux S. Prog Polym Sci, 2005, 30: 691～724

[8] Schild H G. Prog Polym Sci, 1992, 17: 163～249

[9] Liu S Y, Armes S P. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2001, 6: 249～256

[10] 江明，艾森伯格 A，刘国军，张希等. 大分子自组装. 北京：科学出版社，2006

[11] Arotcarena M, Heise B, Ishaya S, Laschewsky A. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124: 3787～3793

[12] Butun V, Billingham N C, Armes S P. Journal of the American Chemical Society, 1998, 120: 11818～11819

[13] Gil E S, Hudson S A. Progress in Polymer Science, 2004, 29: 1173～1222

[14] Gohy J F. Advances in Polymer Science, 2005, 190: 65～136

[15] Rodriguez-Hernandez J, Lecommandoux S. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127: 2026～2027

[16] Antonietti M, Breulmann M, Goltner C G, Colfen H, Wong K K W, Walsh D, Mann S. Chemistry-a European Journal, 1998, 4: 2493～2500

[17] Bronstein L M, Sidorov S N, Gourkova A Y, Valetsky P M, Hartmann J, Breulmann M, Colfen H, Antonietti M. Inorganica Chimica Acta, 1998, 280: 348～354

[18] Colfen H, Antonietti M. Langmuir, 1998, 14: 582～589

[19] Kabanov A V, Kabanov V A. Advanced Drug Delivery Reviews, 1998, 30: 49～60

[20] Kamachi M, Kurihara M, Stille J K. Macromolecules, 1972, 5: 161～167

[21] Aniansson E A G, Wall S N. Journal of Physical Chemistry, 1975, 79: 857～858

[22] Aniansson E A G, Wall S N, almgren M, Hoffmann H, Kielmann I, Ulbricht W, Zana R, Lang J, Tondre C. Journal of Physical Chemistry, 80: 905～922

[23] Aniansson E A G, Wall S N, Almgren M, Hoffmann H, Kielmann I, Ulbricht W, Zana R, Lang J, Tondre C. Journal of Physical Chemistry, 1976, 80: 905～922

[24] Kahlweit M. Journal of Colloid and Interface Science, 1982, 90: 92～99

[25] Lessner E, Teubner M, Kahlweit M. Journal of Physical Chemistry, 1981, 85: 1529～1536
[26] Halperin A, Alexander S. Macromolecules, 1989, 22: 2403～2412
[27] Kositza M J, Bohne C, Alexandridis P, Hatton T A, Holzwarth J F. Langmuir, 1999, 15: 322～325
[28] Waton G, Michels B, Zana R. Macromolecules, 2001, 34: 907～910
[29] Kositza M J, Bohne C, Alexandridis P, Hatton T A, Holzwarth J F. Macromolecules, 1999, 32: 5539～5551
[30] Goldmints I, vonGottberg F K, Smith K A, Hatton T A. Langmuir, 1997, 13: 3659～3664
[31] Hecht E, Hoffmann H. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1995, 96: 181～197
[32] Michels B, Waton G, Zana R. Langmuir, 1997, 13: 3111～3118
[33] Waton G, Michels B, Zana R. Journal of Colloid and Interface Science, 1999, 212: 593～596
[34] Wang Y M, Mattice W L, Napper D H. Langmuir, 1993, 9: 66～70
[35] Esselink F J, Dormidontova E, Hadziioannou G. Macromolecules, 1998, 31: 2925～2932
[36] Esselink F J, Dormidontova E E, Hadziioannou G. Macromolecules, 1998, 31: 4873～4878
[37] Dormidontova E E. Macromolecules, 1999, 32: 7630～7644
[38] Nyrkova I A, Semenov A N. Faraday Discussions, 2005, 128: 113～127
[39] Nyrkova I A, Semenov A N. Macromolecular Theory and Simulations, 2005, 14: 569～585
[40] Bednar B, Edwards K, Almgren M, Tormod S, Tuzar Z. Makromolekulare Chemie-Rapid Communications, 1988, 9: 785～790
[41] Honda C, Abe Y, Nose T. Macromolecules, 1996, 29: 6778～6785
[42] Honda C, Hasegawa Y, Hirunuma R, Nose T. Macromolecules, 1994, 27: 7660～7668
[43] Iyama K, Nose T. Macromolecules, 1998, 31: 7356～7364
[44] Zhu Z Y, Armes S P, Liu S Y. Macromolecules, 2005, 38: 9803～9812
[45] Zhu Z Y, Xu J, Zhou Y M, Jiang X Z, Armes S P, Liu S Y. Macromolecules, 2007, 40: 6393～6400
[46] Zhang J Y, Li Y T, Armes S P, Liu S Y. J Phys Chem B, 2007, 111: 12111～12118
[47] Zhang Y F, Wu T, Liu S Y. Macromolecular Chemistry and Physics, 2007, 208: 3184～3192
[48] Wang D, Yin J, Zhu Z Y, Ge Z S, Liu H W, Armes S P, Liu S Y. Macromolecules, 2006, 39: 7378～7385
[49] Wang D, Wu T, Wan X, Wang X, Liu S. Langmuir, 2007, 23: 11866～11874
[50] Xu J, Zhu Z Y, Luo S Z, Wu C, Liu S Y. Physical Review Letters, 2006, 96: 027802
[51] Luo S Z, Liu S Y, Xu J, Liu H, Zhu Z Y, Jiang M, Wu C. Macromolecules, 2006, 39: 4517～4525

梯度共聚物的相行为

张良顺　林嘉平*　王立权

（华东理工大学材料科学与工程学院　上海　200237）

1. 引　　言

由于对新型、高性能以及特殊要求材料的需求，梯度材料越来越受到广泛的关注。梯度材料是一种综合两种或多种材料性质的材料，并且这种性质从材料一个区域到另一个区域连续变化。用梯度共聚物制备材料是一种获得梯度材料的较为常见的方法[1~6]。例如，分子链从亲水性单元为主逐渐过渡到疏水性单元为主的梯度共聚物，可应用于涂料，会使涂料具有相同组成的嵌段共聚物和其他共聚物所无法达到的分散效果。图 1 为嵌段、梯度和无规共聚物沿着链的组成变化情况。嵌段共聚物的组成在不同链段连接点有一个突变，无规共聚物的组成没有连续改变，而梯度共聚物的组成从链一端到另一端连续发生变化。

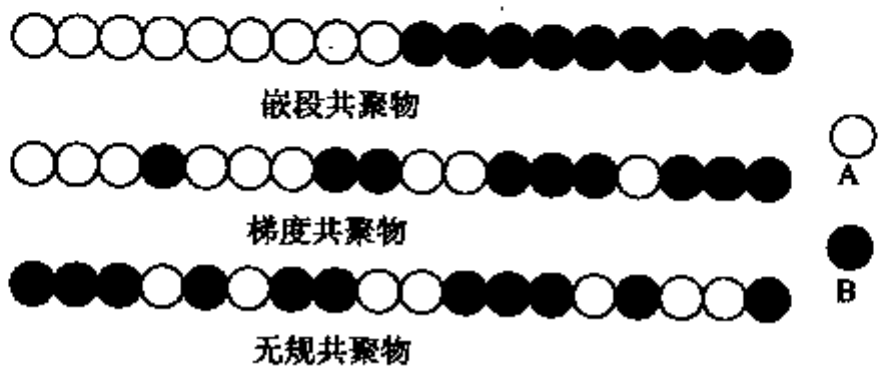


图 1　嵌段、梯度和无规共聚物沿着链的组成变化示意图

由于组成分布的不同，这类共聚物表现出不同于嵌段以及其他结构聚合物的相行为[7~10]。AB 嵌段共聚物熔体相行为由 χN 和 f 决定（χ 是 Flory-Huggins 相互作用参数，N 是重复单元数，f 是重复单元的体积分数）[11]。然而，对于梯度共聚而言，除上述因素之外，沿着链的组成变化也对聚合物的相行为产生很大影响。Lefebvre 等使用无规相近似（RPA）方法计算散射函数并得到临界有序-

* Tel：021-64253370，Fax：021-64253539
E-mail：jplinlab@online.sh.cn

无序转变点（ODT）$(\chi N)_C$[12]。嵌段共聚物的 $(\chi N)_C$ 是 10.495，但是组成完全线性变化的梯度共聚物的 $(\chi N)_C$ 变成 29.25。同时，他们利用自洽场理论描述在弱分凝区域和强分凝区域的层状结构。在 $(\chi N)_C$ 附近，嵌段共聚物和梯度共聚物穿过 A 层和 B 层的密度分布都呈现出正弦曲线形式。增加 χN，嵌段共聚物的密度分布迅速偏离正弦波形，但是，完全线性变化的梯度共聚物的密度分布仍然维持正弦波形，即使是在很高的 χN 值时。除此之外，他们还研究层状周期与 χN 的标度关系。另外，Aksimentiev 和 Holyst 采用 Landau-Ginzburg 模型研究不同组成分布下的梯度共聚物相行为，并得到一系列相图[13]。相图中包括四种经典有序结构：层状相、六边形堆积柱状相、体心立方球状相和双连续相。

这些模型均采用平均场近似忽略涨落的影响。目前，一种被称为场论模拟的方法可以有效地处理涨落问题[14]。场论模拟用于定性计算涨落对嵌段共聚物 ODT 改变的影响[15]。在给定的 Giznburg 参数 C 下，通过增加 χN 值，当层状相出现时即得到 ODT 的 χN 值。当 $C>128$ 时，$\chi N(C)-\chi N(\infty)$ 与 C 有很好的线性关系，并得到斜率为 -0.68。这个数值与考虑涨落影响的自洽 Hartee 分析得到的数值非常接近。Duchs 等采用场论 Monte Carlo 方法研究 AB 嵌段共聚物与 A 和 B 均聚物共混三元体系[16]。用平均场计算预测的相图中有 Lifshitz 点，但是，实验和场论模拟表明 Lifshitz 点被热涨落破坏，在层状和相分离区域中间出现的是双连续的微乳液。近来，对受限在两块距离为 L、平行中性壁的对称共聚物体系，Alexander-Katz 等用场论模拟研究了其相行为[17]。在平均场区域，ODT 对狭缝宽度并不敏感。在考虑涨落情况下，当狭缝宽度大于聚合物无扰旋转半径时，ODT 偏移量存在一个常数，而当宽度小于旋转半径时，受限能导致薄膜熔融。因此，涨落对一些体系的性质存在非常显著的影响，特别是在 ODT 附近时。实验和理论表明，不同组成分布的梯度共聚物表现出显著差异的 ODT 行为和自组装行为。由于受热涨落的影响，平均场理论并不能十分有效地处理这类问题。因此，能定性计算涨落的场论模拟可以非常有效地研究不同组成分布影响下的涨落、ODT 以及自组装行为。

2. 理　论

梯度共聚物的一个显著特征是组成连续变化。我们首先介绍梯度共聚物的聚合反应动力学方程，它可以用来计算瞬时聚合物组成。聚合物相行为及其微结构是聚合物各类性能的一个最基本问题。自洽平均场理论是一种研究共聚物相行为的有用工具。然而，由于平均场理论忽略涨落的影响，在一定程度上制约了它在梯度共聚物领域的应用。目前，一种基于场论的方法可以精确计算共聚物结构和

热力学性质。这种方法将是研究梯度共聚物相行为的有效手段。

2.1 聚合反应动力学

假设聚合过程的链增长只依赖于前一个单体，称之为聚合一阶 Markov 模型[18]。在这个模型中，对统计非常重要的参数归结为下面三个参数：r_A，r_B 和 x_0。r_A 和 r_B 是单体竞聚率，定义为 $r_A=K_{AA}/K_{AB}$，$r_B=K_{BB}/K_{BA}$。这里的 K_{AB} 表示 B 单体相对于聚合物链末端 A 单元活性。x_0 表示初始自由单体组分。Markov 矩阵 $\boldsymbol{M}$ 为

$$\boldsymbol{M}=\begin{pmatrix} M_{AA} & M_{BA} \\ M_{AB} & M_{BB} \end{pmatrix}$$

$$M_{AA}=\frac{r_A x_A}{r_A x_A+x_B},\quad M_{BA}=\frac{x_A}{x_A+r_B x_B},\qquad (1)$$

$$M_{AB}=\frac{x_B}{r_A x_A+x_B},\quad M_{BB}=\frac{r_B x_B}{x_A+r_B x_B}$$

式中，x_A 和 x_B 为在特定的转化率下自由单体百分数。矩阵 $\boldsymbol{M}$ 各列元素的和为 1。因此，至少有一个特征值为 1。当 M 特征值为 1 时的特征向量称之为稳态矢量 $\boldsymbol{\pi}$。

$$\pi_A=\frac{x_A(r_A x_A+x_B)}{r_A x_A^2+r_B x_B^2+2x_A x_B},\quad \pi_B=1-\pi_A \qquad (2)$$

π_A，π_B 也称为瞬时聚合物组成。由于不同单体的活性不同，自由单体的组成也会有变动。转化率定义为形成聚合物链单体单元相对于总的单体单元数。它随聚合时间呈单调增加。描述自由单体百分数 x_A 与转化率 p 之间关系的微分方程可以表示为

$$\frac{\mathrm{d}x_A}{\mathrm{d}p}=\frac{x_A-\pi_A(x_A)}{1-p} \qquad (3)$$

边界条件为 $x_A\ (p=0)=x_0$。这个方程的解为

$$p=1-\left[\frac{x_A}{x_0}\right]^{\alpha}\left[\frac{1-x_A}{1-x_0}\right]^{\beta}\left[\frac{x_A-x^*}{x_0-x^*}\right]^{\gamma} \qquad (4)$$

式中，$\alpha=\frac{r_B}{1-r_B}$；$\beta=\frac{r_A}{1-r_A}$；$\gamma=\frac{r_A r_B-1}{(1-r_A)\ (1-r_B)}$；$x^*=\frac{1-r_B}{2-r_A-r_B}$。联合式 (2) 和式 (4)，可以得到梯度共聚物瞬时组成与转化率之间的关系。

2.2 自洽平均场理论

自洽平均场理论是一种研究聚合物热力学性质非常有效的方法。预测的结果能够与实验很好地吻合。同时，这个理论还有很好的扩展性。例如，能够描述不

同分子结构的共聚物和包括纳米颗粒的贡献[8~10]。在体积 V 中含有 n_P 个链长 N 的梯度共聚物。假设聚合物为单分散。A 和 B 链节体积 v 相同并为 $v=1/\rho_0$。在高斯链模型中，聚合物链是柔性的并有相同的链段长度 b。在平均场理论中，不同组分之间的相互作用力由一组有效势场 $\omega_I(r)(I=A, B)$ 决定。体系中梯度共聚物的自由能为

$$\frac{F}{n_P k_B T}=-\ln\frac{Q}{V}+\frac{1}{V}\int dr[\chi N\phi_A(r)\phi_B(r)-\omega_A(r)\phi_A(r)-\omega_B(r)\phi_B(r)$$
$$-\xi(r)(1-\phi_A(r)-\phi_B(r))] \tag{5}$$

式中，$\phi_A(r)$ 和 $\phi_B(r)$ 分别为 A 和 B 链节在点 r 的体积分数；χ 为 Flory-Huggins 相互作用参数。引入 Lagrange 乘子 $\xi(r)$ 使得达到不可压缩性条件[$\phi_A(r)+\phi_B(r)=1$]。单链配分函数 Q 为 $Q=\int dr q(r,1)$。通常，对空间位置用无扰旋转半径 $R_{g0}=b\sqrt{N}/6$ 标度，沿着链曲线位移 s 用 N 标度。函数 $q(r, s)$ 满足下面的扩散方程：

$$\frac{\partial q(r,s)}{\partial s}=\nabla^2 q(r,s)-(\pi_A(s)\omega_A(r)+\pi_B(s)\omega_B(r))q(r,s) \tag{6}$$

以及初始条件 $q(r, 0)=1$。A 和 B 链节密度可给为

$$\phi_A(r)=\frac{V}{Q}\int_0^1 ds\pi_A(s)q(r,s)q^+(r,1-s) \tag{7}$$

$$\phi_B(r)=\frac{V}{Q}\int_0^1 ds\pi_B(s)q(r,s)q^+(r,1-s) \tag{8}$$

后向传播子 $q^+(r,s)$ 满足同 $q(r,s)$ 相似的扩散方程。另外，几个平均场方程为

$$\omega_A(r)=\chi N\phi_B(r)+\xi(r) \tag{9}$$

$$\omega_B(r)=\chi N\phi_A(r)+\xi(r) \tag{10}$$

$$\phi_A(r)+\phi_B(r)=1 \tag{11}$$

我们可采用 Fredrickson 等提出的实空间方法求解自洽场方程[19]。势场开始于一随机初始态。对于求解扩散方程，采用的是 Baker-Hausdorff 算子分裂算法[20,21]。这种方法相比于 Crank-Nicolson 等算法有较高的稳定性和精度[22]。密度场可由等式（7）—式（8）得到。新的势场由两步的 Anderson 算法获得[23,24]。以上步骤重复直到两步间的自由能变化小于 10^{-6}，并达到不可压缩性条件。

2.3 场论模型

近年来，Fredrickson 等发展了一种称为聚合物场论的方法来精确计算聚合物结构和热力学性质[14]。使用 Hubbard-Stratonvich-Edwards 变换，链段间的相

互作用力可分解为两个辅助场。nVT 正则系综配分函数可表示为经典统计场论。配分函数可表示为

$$Z \propto \int D\Omega_- \int D\Omega_+ \exp(-H[\Omega_+,\Omega_-]) \tag{12}$$

H 可表示为

$$H[\Omega_+,\Omega_-] = -C\left\{\ln Q[\Omega_+,\Omega_-] + i\int \mathrm{d}r\Omega_+(r) - \frac{1}{\chi N}\int \mathrm{d}r\Omega_-^2(r)\right\} \tag{13}$$

$C \equiv \rho_0 R_{g0}^3/N$。单链配分函数 $Q[\Omega_+, \Omega_-]$ 为

$$Q[\Omega_+,\Omega_-] = \frac{1}{V}\int \mathrm{d}r q(r,1;[\Omega_+,\Omega_-]) \tag{14}$$

函数 $q(r, s; [\Omega_+, \Omega_-])$ 满足

$$\frac{\partial q(r,s;[\Omega])}{\partial s} = \nabla^2 q(r,s;[\Omega]) - \Omega(r,s)q(r,s;[\Omega]) \tag{15}$$

初始条件 $q(r, 0; \Omega)=1$，其中 $\Omega(r, s)$ 定义为

$$\Omega(r,s) = \pi_A(s)(i\Omega_+(r) - \Omega_-(r)) + \pi_B(s)(i\Omega_+(r) + \Omega_-(r)) \tag{16}$$

在这个理论框架下，如果给定 $\pi_A(s)$，只有两个无量纲参数：χN 和 C。χN 表示链节之间不相容参数，在平均场里面也有出现。C 是 Ginzburg 参数，控制着与平均场行为的偏差。当 $C \to \infty$ 时，将是自洽平均场近似。A 和 B 链节密度可给为

$$\phi_A(r) = \frac{\rho_A(r;[\Omega_+,\Omega_-])}{\rho_0} = \frac{1}{Q}\int_0^1 \mathrm{d}s\pi_A(s)q(r,s;[\Omega_+,\Omega_-])q^+(r,1-s;[\Omega_+,\Omega_-]) \tag{17}$$

$$\phi_B(r) = \frac{\rho_B(r;[\Omega_+,\Omega_-])}{\rho_0} = \frac{1}{Q}\int_0^1 \mathrm{d}s\pi_B(s)q(r,s;[\Omega_+,\Omega_-])q^+(r,1-s;[\Omega_+,\Omega_-]) \tag{18}$$

后向传播子 $q^+(r,s;[\Omega_+,\Omega_-])$ 满足与 $q(r,s;[\Omega_+,\Omega_-])$ 相似的扩散方程。

通常，$H[\Omega_+, \Omega_-]$ 包括实部和虚部，预示着非正统计权重 $\exp[-H]$，包含有两个化学势场的共聚物模型，一个有效的数值求解方法是复 Langevin 动力学技术。这个技术涉及通过复 Langevin 方程在整个复平面产生 Ω_+，Ω_- 态。其方程为

$$\frac{\partial[\Omega_-^R(r,t) + i\Omega_-^I(r,t)]}{\partial t} = -\frac{\delta H[\Omega_+,\Omega_-]}{\delta\Omega_-(r,t)} + \theta(r,t) \tag{19}$$

$$\frac{\partial[\Omega_+^I(r,t) - i\Omega_+^R(r,t)]}{\partial t} = -i\frac{\delta H[\Omega_+,\Omega_-]}{\delta\Omega_+(r,t)} + \theta(r,t) \tag{20}$$

式中，$\theta(r, t)$ 为实高斯白噪声，满足耗散-涨落关系：$\langle\theta(r,t)\rangle=0$，$\langle\theta(r,t)\theta(r',t')\rangle=2\delta_{\alpha'}\delta(r-r')$。另外

$$\frac{\delta H[\Omega_+,\Omega_-]}{\delta\Omega_-(r,t)}=C\left[\frac{2}{\chi N}\Omega_-(r,t)-\phi_A(r)+\phi_B(r)\right] \tag{21}$$

$$\frac{\delta H[\Omega_+,\Omega_-]}{\delta\Omega_+(r,t)}=C[\phi_A(r)+\phi_B(r)-1] \tag{22}$$

模拟的平衡可以通过观察一个合适的量来估计，如能量/密度虚部的平均值。如果没有噪声项，体系演化到最近鞍点。这些方程可用于检验平均场解。

3. 梯度共聚物的相行为

Lefebvre 等采用自洽场理论研究不同组成的梯度共聚物层状结构[12]。图 2 为嵌段共聚物（$\lambda=0$）和完全的线性变化的梯度共聚物（$\lambda=1$）在层状相中的密度分布。当 χN 在 ODT 附近时，嵌段共聚物的密度分布呈现出正弦曲线的形式[图 2 (a)]。χN 慢慢变大，A 和 B 重复单元迅速分离。当 $\chi N>30$ 时，可以观察到几乎完全的 A 和 B 层。对于完全的线性变化的梯度共聚物（$\lambda=1$），无序-有序转变点 $(\chi N)_C$为 29.25。A 和 B 单体在层状结构的密度分布一直维持着正弦波曲线形式，即使 $\chi N=140.0$。因此，梯度共聚物在强分凝区域依然表现出“弱分凝”性质。

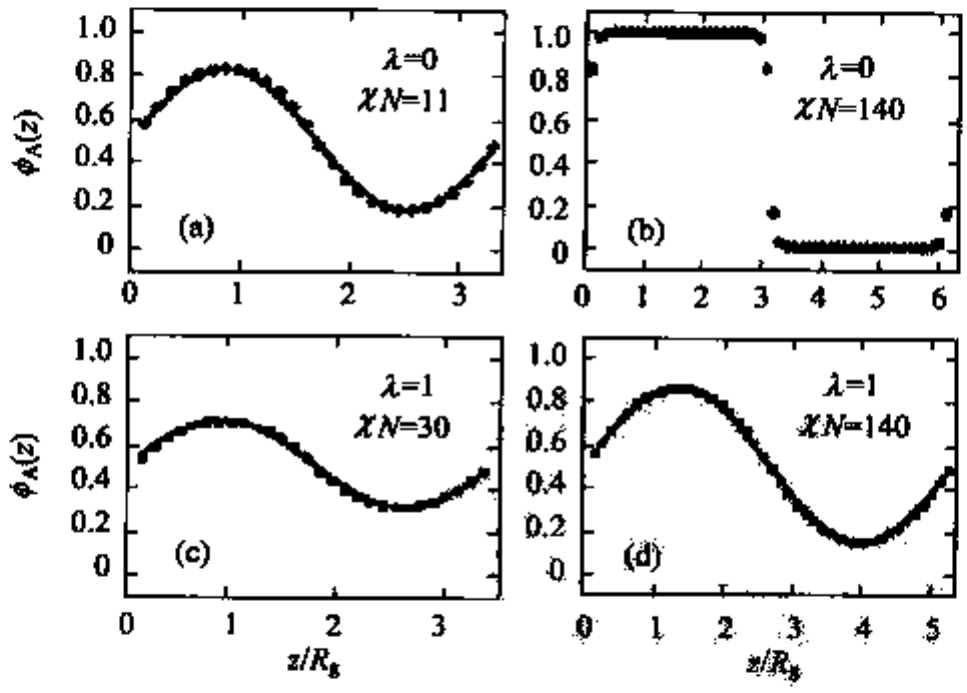


图 2 在弱分凝区域和强分凝区域下嵌段共聚物和梯度共聚物在层状相中的密度分布[12]

我们采用平均场理论初步研究梯度共聚物相行为。先利用聚合物动力学得到梯度共聚物的组成分布，然后采用实空间自洽场理论研究不同组成的梯度共聚物微结构。图 3 为不同 r_1 时沿着聚合物链 A 单体的瞬时组成分布。r_1 较小时，A 单体分布能够缓慢地变化到以 B 单体为主要的分布。r_1 很大时，组成分布相似于嵌段共聚物的分布，在 $s=0.5$ 附近，以 A 单体为主要的组成迅速变化到以 B 单体为主要的组成。图 4 为不同组成分布的梯度共聚物形成的形貌。当 $r_1=50$ 时，梯度共聚物组成有 Heaveside 逐级函数特征，与嵌段共聚物相似，梯度共聚物形成层状结构[图 4 (b)]。当 $r_1=4$ 时，组成先缓慢地变化，然后在 $s=0.70$ 附近时组成迅速变成以 B 单体为主的分布。在这种分布下，类似于 $f_A=0.70$ 的嵌段共聚物。梯度共聚物形成柱状结构。因此，改变梯度共聚物组成不仅可以调节微结构中的密度分布，还可以引起微结构的形貌转变。

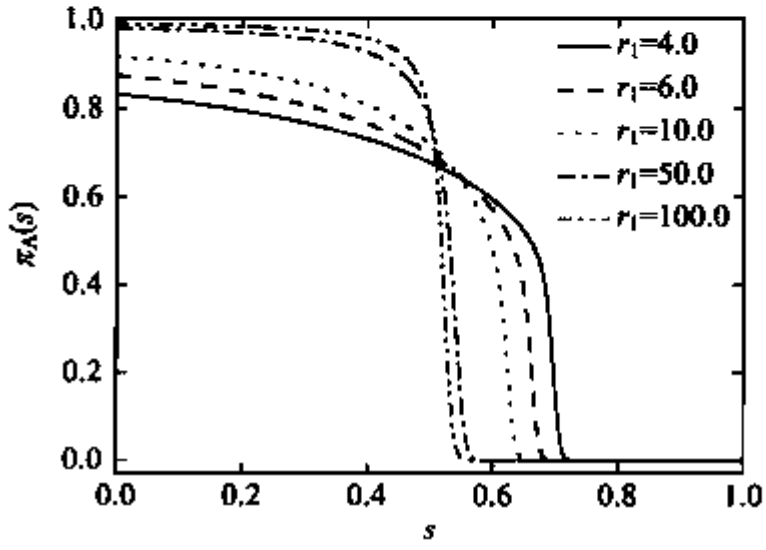


图 3　不同 r_1 下的聚合物链组成分布

其他参数：$x_0=0.5$，$r_2=0.01$

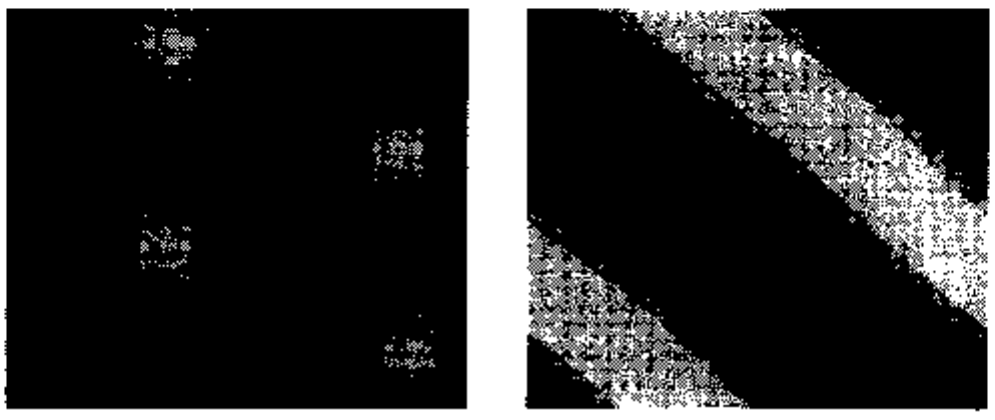


图 4　$r_1=4$ 时 A 单体的体积分数分布图 (a) 和 $r_1=50$ 时 A 单体的体积分数分布图 (b)

浅色表示 A 单体密度较低；黑色表示 A 单体密度较高

4. 展　　望

(1) 梯度共聚物的一个很重要的特征是组成的缓慢变化。组成分布可以通过聚合反应动力学得到。聚合反应动力学模型可包括一些单体间的相关性、间歇或

半间歇反应等因素。

(2) 梯度共聚物在中介和强分凝区域表现出与组成突变共聚物不相似的相行为。基于 Fourier 展开的自洽场理论将是研究梯度共聚物相行为的一种有用的工具。

(3) 组成变化对梯度共聚物的无序-有序转变点影响很大。但是，目前一些理论研究并没有考虑涨落影响。场论模拟是一个研究梯度共聚物相行为以及标度性质的非常有效的方法。

(4) 为了更好地应用于工业领域，梯度共聚物的结构-性能关系需要进一步地研究，如梯度共聚物的界面活性、力学和光学性质与梯度共聚物组成关系等。

参 考 文 献

[1] Pakula T, Matyjaszwski K. Macromol Theory Simul, 1996, 5: 987

[2] Kryszewski M. Poly Adv Technol, 1997, 8: 244

[3] Hodrokoukes P, Floudas G, Pispas S, Hadjichristidis N. Macromolecules, 2001, 34: 650

[4] Lefebvre M, Dettmer C M, McSwain R, Xu C, Davila J R, Composto R J, Nguyen S T, Shull K R. Macromolecules, 2005, 38, 10494

[5] Karaky K, Billon L, Pouchan C, Desbrieres J. Macromolecules, 2007, 40: 458

[6] Jouenne S, Gonzalez-Leon J, Ruzette A-V, Lodefier P, Tence-Girault S, Leibler L. Macromolecules, 2007, 40: 2432

[7] Lin S, Numasawa N, Nose T, Lin J. Macromolecules, 2007, 40: 1684

[8] Zhang L, Lin J, Lin S. J Phys Chem B, 2007, 111: 351

[9] Zhang L, Lin J, Lin S. J Phys Chem B, 2007, 111: 9209

[10] Zhang L, Lin J, Lin S. Macromolecules, 2007, 40, 5582

[11] Bates F S, Fredrickson G H: Phys Today, 1999, 52: 32

[12] Lefebvre M D, Olvera de la Cruz M, Shull K R. Macromolecules, 2004, 37: 1118

[13] Aksimentiev A, Holyst R. J Chem Phys, 1999, 111: 2329

[14] Fredrickson G H, Ganesan V, Drolet F. Macromolecules, 2002, 35: 16

[15] Ganesan V, Fredrickson G H. Europhys Lett, 2001, 55: 814

[16] Duchs D, Ganesan V, Fredrickson G H, Schmid F. Macromolecules, 2003, 36: 9237

[17] Alexander-Katz A, Fredrickson G H. Macromolecules, 2007, 40: 4075

[18] Odian G. Principles of Polymerization. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 1991

[19] Drolet F, Fredrickson G H. Phys Rev Lett, 1999, 83: 4317

[20] Tzeremes G, Rasmussen K Ø, Lookman T, Saxena A. Phys Rev E, 2002, 65: 041806

[21] Rasmussen K Ø, Kalosakas G. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2002, 40: 1777

[22] Frigo M, Johnson S G. The fast Fourier transform in the West 2.1.3, MIT: Cambridge, MA, 2000 (http: //www. fftw. org)

[23] Eyert V. J Comput Phys, 1996, 124: 271

[24] Thompson R B, Rasmussen K Ø, Lookman T. J Chem Phys, 2004, 120: 31

嵌段聚合物受限结晶研究进展

张凤波　于佩潜　谢续明

（清华大学化学工程系高分子研究所　先进材料教育部重点实验室　北京　100084）

在聚合物凝聚态研究中，结晶是一个重要的领域。聚合物材料的结晶状况与其使用性能密切相关。近年来，随着聚合物技术的不断进步，使科学家可以设计合成各种不同分子构造的嵌段聚合物，并且嵌段聚合物及其薄膜、胶束材料已经在软模板印刷、纳米器件制备及药物缓释等领域得到相当广泛的应用。因此，研究嵌段聚合物在各种特殊受限条件下的结晶，对于新性能材料的开发、研究具有重要意义。

目前，对于半晶型嵌段聚合物受限结晶研究的热点相对集中在空间受限效应之上。嵌段共聚物微相分离形成的纳米尺度微区结构提供了天然的一维（lamellae，层状）、二维（cylinder，柱状）和三维（sphere，球状）的几何空间受限环境。通过调控嵌段聚合物的相区形态、微相分离微区尺寸等可以深入地研究几何空间对于结晶嵌段结晶行为的影响。但对于嵌段聚合物来说，由于各嵌段之间是以共价键相连，嵌段连接点对于各嵌段的运动有显著的影响，特别是对于结晶嵌段，由于受末端的限制，结晶能力有很大改变。在受限结晶过程中，末端效应甚至更为显著。这一点，近年来逐渐被科研工作者所认同，在这方面逐渐开展了一些较深入的研究。接下来，本章将从空间效应和末端效应两个方面来对半晶型嵌段聚合物受限结晶方面的研究做一概述。

1. 空间受限效应

对于 AB 型二嵌段共聚物微相分离[1~4]，随着嵌段共聚物组成 f_A 的增大，分散相 A 组分在 B 组分连续相基体中依次形成体心立方排列的球状（body-centered cubic spheres）结构、六边形堆积的柱状（hexagonally packed cylinders）结构、立方双连续结构（cubic bicontinuous gyroid structure）和交替的层状结构（alternating lamellae）。随着 f_A 的继续增大，A 组分形成了连续相，而分散相 B 组分在 A 组分中形成了相应的层状、双连续、柱状以及球状等有序结构。对于半晶型嵌段聚合物，可以通过调控嵌段的组分，并对聚合物先进行微相分离处理，然后进行结晶生长的方法，把结晶嵌段分散在无定形的分散相中，并研究

其在一维、二维和三维受限情况下的结晶性能。

Weimann 等[5]对结晶态-玻璃态的聚乙烯-聚乙烯基环己烷（PE-PVCH）二嵌段共聚物的研究发现，由于 PVCH 组分的 T_g 比能结晶的 PE 组分的熔点高，PVCH 组分的玻璃化能够保证有序的熔体结构得以相对保持，PE 结晶将被严格地限制在由体系微相分离形成的纳米微区里。同时，纳米尺度空间强烈地影响 PE 组分的结晶行为。纳米空间的受限使得能结晶的 PE 组分的熔点和结晶度有较大幅度的下降，并且在不同微相分离结构中能结晶嵌段的结晶温度（T_c）是不同的，T_c（层状）$>T_c$（柱状）$>T_c$（球状）。作者在关注几何受限的同时，对于嵌段聚合物的末端效应也进行了一定的分析，与二嵌段聚合物相比，PVCH-PE-PVCH 三嵌段共聚物由于 PE 分子链两端被固定和拓扑空间受限，从而使样品的熔点和结晶度下降得更多。

Register[6~8]的课题研究组，对于聚乙烯-聚乙烯基环己烷（PE-PVCH）嵌段共聚物的几何受限研究做了大量系统的工作。通过对不同微相分离区域中 PE 的结晶过程进行研究发现，PVCH 组分除了能够严格限制 PE 结晶以外，结晶动力学与结晶链段相区的连续性密切相关。PE 组分在不同的微相分离结构中的成核方式、结晶动力学也是各不相同的。在 PE 链段处于球状或柱状微相分离微区中时，受限严重，发生均相成核，Avrami 生长指数为 1，而在立方双连续结构中，PE 链段 Avrami 生长指数为 2，异相成核，二维生长。当 PE 链段处于层状微区中时，在高温时，可通过异相成核进行结晶，片晶可以穿过界面和缺陷连续生长；在低温时，晶体生长遵循均相成核，片晶生长被限制在片层微区中。

Sun 等[9]通过合成不同相对分子质量的聚乙烯基吡啶-聚己内酯（PVP-PCL）嵌段聚合物，来调控层状相分离微区的尺寸，来研究 PCL 在硬受限条件下的结晶情况。当层状微区尺寸减小到 PCL 片晶尺寸以下时，结晶链段由异相成核变为均相成核；同时，与层状相区的排列方向相比，结晶链段由垂直于层状相区的取向变为无序状态，这是因为在微区尺寸减小到片晶尺寸以下、几何受限效应明显时，在均相成核的情况下，晶体呈无规生长的小球。

除了直接用嵌段聚合物的微相分离区域来构造聚合物链段纳米受限空间外，也有很多研究是用共混物的相分离来制造纳米受限空间。例如，Xu 等[10]利用“润湿刷”原理，研究了聚氧乙烯-聚氧丁烯/聚氧丁烯形成胶束的共混物中，聚氧乙烯链段结晶情况随无定形共混物含量增加的变化情况；Zhu 等[11]利用聚氧乙烯-聚苯乙烯（PEO-PS）嵌段聚合物和具有相同组成的聚氧乙烯-聚苯乙烯/聚苯乙烯共混物来制备具有相同大小的聚氧乙烯柱状微相分离微区但无定形部分的玻璃化温度不同的受限结晶模型。

在我们上面提到的关于结晶嵌段在共聚物相分离微区中空间受限结晶行为的研究工作中，嵌段连接点对于结晶嵌段的运动、结晶能力的限制（末端效应）是

一直存在的。如果能把几何受限和末端受限效应进行分离观察，将会使对于受限结晶影响因素的研究更为深入。Ho 等[12,13]通过聚己内酯/聚苯乙烯-聚乙丙烯（PCL/PS-PEP）共混物进行相分离，来制造聚己内酯纳米受限空间。在该体系中，PS-PEP 首先发生相分离，生成层状微区，由于 PCL 与 PS 链段的相容性较好，PCL 就会在 PS 相区层之间形成纳米尺寸的层状微区。与半晶型嵌段聚合物微相分离制备的纳米受限情况不同的是，PCL 的链端是自由的，没有被共价键固定在微相分离界面，这样就可以创造出 PCL 单纯几何受限的结晶条件，可以研究在无“末端效应”时 PCL 的结晶情况。研究发现，单纯的几何受限条件下的 PCL 依据异相成核机理生长，与本体相似，它的熔点和结晶度由于几何受限效应比其本体只会略有降低。这证明了在无末端受限的条件下，单纯的几何受限条件对于结晶链段结晶能力的影响较小。因此，人们逐渐对于更本质的末端效应给予了较多的关注，本章接下来将对这方面的研究进展进行简要概括。

2. 末端受限效应

半晶型嵌段聚合物的不同组分是通过化学键相连的，所以结晶嵌段在结晶的过程中是有一端或两端被固定或牵引，因此其运动迁移能力受到限制；同时会引入缺陷，所以结晶嵌段的结晶能力受到限制，这一影响因素也称为“末端受限”。由于末端效应是从分子结构影响结晶嵌段的运动及结晶能力的，所以其对于受限结晶的影响可能会更为显著。这一因素也引起了研究者的关注。

对于半晶型嵌段聚合物有三个基本温度需要考虑：有序无序转变温度（T_{ODT}）、结晶链段的结晶温度（T_c^c）和无定形链段的玻璃化转变温度（T_g^a）。对于末端受限效应的影响，大量的研究方法就是通过调控 T_c^c 和 T_g^a 的相对大小。当体系的结晶温度低于 T_{ODT} 和 T_g^a 时，即 $T_{ODT}>T_g^a>T_c^c$，结晶链段是在相分离所创造的纳米微区内结晶，这时称这种受限结晶情况为硬受限。但当无定形链段低于结晶温度时（$T_{ODT}>T_c^c>T_g^a$），即在结晶链段的结晶过程中，无定形链段处于橡胶态时，这时的结晶过程被称为软受限。这时半晶型嵌段聚合物结晶后的形貌的情况比较复杂，相分离微区可以被完全保持（preserved），在相分离微区连续性保持的情况下发生形变（templated，undulated）或完全破坏（break-out）[7,14]。这取决于在结晶温度下，微相分离的驱动力 $(\chi N)_{Tc}$（χ 为链段相互作用参数，N 为嵌段聚合物中总的链段数），Register 等[7]对此进行了定量的分析。

本实验室用自组装、超临界二氧化碳退火、溶液结晶、分子结构设计等多种方法，对于半晶型嵌段聚合物结晶时的末端受限效应进行了比较系统的研究[15~19]。Chen 等[15]通过改变两嵌段聚合物聚氧乙烯-聚苯乙烯（*m*PEG-*b*-PS）中聚苯乙烯链段的相对分子质量以及溶剂的选择性，来制备不同结构的胶束，并

利用沉淀法固定其结构。来研究在特定胶束结构中，处于硬受限状态时，*m*PEG链段的结晶能力的变化情况。在该模型中，结晶嵌段可以位于球状胶束的核或壳层，或者位于片状胶束的夹层，如图 1 所示。

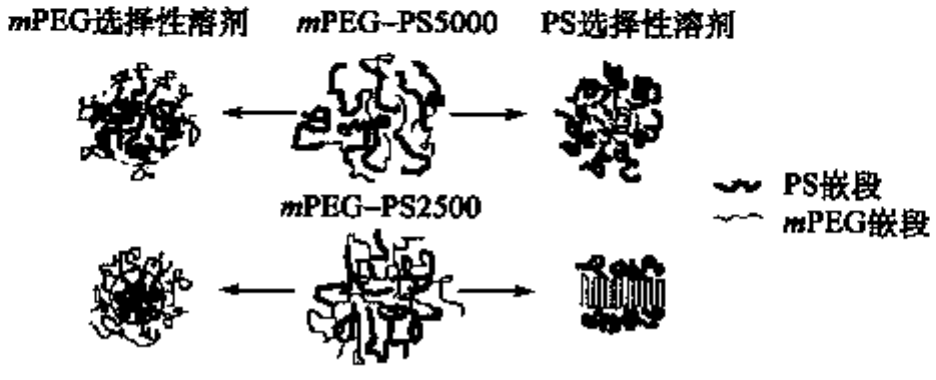


图 1 不同相对分子质量的 *m*PEG-PS 在选择性溶剂中的胶束结构示意图

Yu 等[16,17]则通过超临界二氧化碳溶胀法和溶液结晶法对 PVCH-PE-PVCH 三嵌段聚合物中末端受限程度进行调控，对 PE 链段的末端受限行为进行了研究。超临界二氧化碳溶胀对无定形的 PVCH 组分的超强的溶胀作用[16]，使 PVCH 分子链的 T_g 降低，使得该嵌段共聚物的连接点活化，从而提高了 PE 分子链末端的活动能力，改变了 PE 分子链的受限程度。在硬受限条件下充分结晶的三嵌段样品在一定压强条件下，在超临界二氧化碳中退火一定时间，随着退火温度的增加，末端受限效应逐渐被削弱，PE 链段结晶逐渐趋于完善，样品熔点逐渐升高，并且结晶度也有一定的改变，相区结构在结晶完善的过程中被破坏，具体 DSC 结果如图 2 所示。

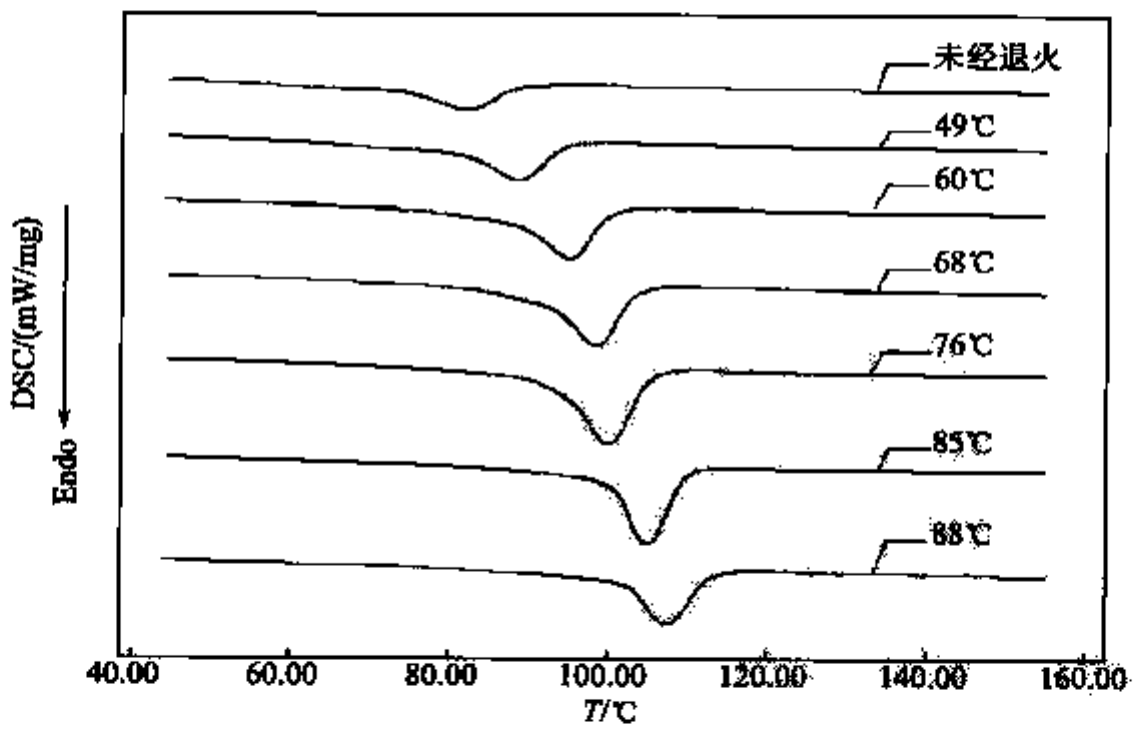


图 2 DSC 测得 PVCH-PE-PVCH 熔点随退火温度的变化图

进一步的，作者对 PVCH-PE-PVCH/三氯甲烷溶液体系的结晶行为进行研究[17]，对在不同温度下挥发溶剂后所得的嵌段共聚物样品进行结晶性能的研究。通过温度变化可以改变溶剂挥发速率。研究发现，溶剂的挥发速率对该嵌段共聚物体系的结晶和玻璃化的竞争有着十分重要的影响，通过定量调节溶剂的挥发速率可以调控体系中二者的竞争程度，从而可以调控体系中 PE 组分结晶的受限程度和控制受限结晶与自由结晶的比例，如图 3 所示。当挥发温度较低时，即三氯甲烷溶剂挥发速率较慢时，体系中 PE 组分的结晶占主导地位，此时 PVCH 组分对 PE 结晶没有限制作用，PE 结晶时分子链末端是自由的，所得样品的熔点较高，体系的形态结构由结晶控制，其结构的规整性差。当挥发温度较高时，即溶剂挥发速率较快时，体系中的 PVCH 组分首先迅速玻璃化形成层状结构，此时 PE 组分只能在由 PVCH 组分所固定的纳米尺度有序微结构中受限结晶，所得样品的熔点低，与该嵌段共聚物本体受限结晶熔点相近。体系的形态结构为较规则的层状有序结构。

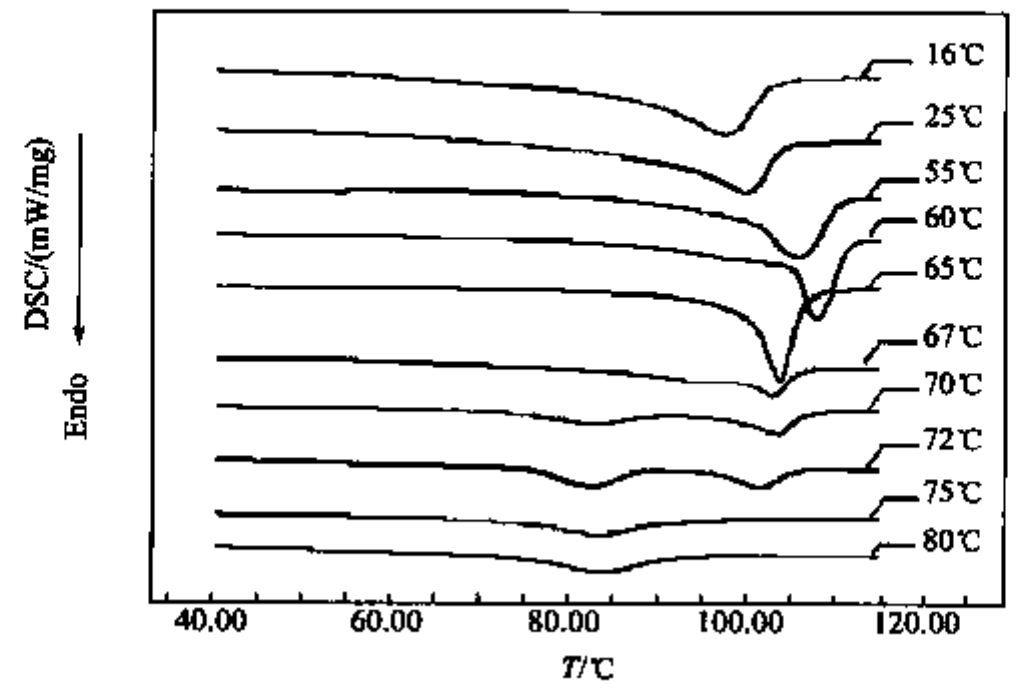


图 3　不同温度下挥发溶剂后所得 PVCH-PE-PVCH 嵌段共聚物样品的 DSC 曲线

Liu 等[18,19]则通过分子设计的方法，引入梳状聚合物，研究结晶侧链的末端受限效应。作者采用大单体与小单体共聚的技术，通过自由基引发溶液聚合，合成了一系列梳状接枝共聚物聚丙烯酸接枝聚乙二醇单甲醚（PAA-*g*-*m*PEG）。研究发现，侧链 *m*PEG 在受限条件下（即 *m*PEG 链的一个端点受限固定在主链 PAA 上，另一个端点为自由不受限状态）的玻璃化转变温度和结晶行为受到主链 PAA、侧链 *m*PEG 长短以及 *m*PEG%（质量分数）等众多因素的影响。尤其是短侧链，即 *m*PEG 相对分子质量较小时，对于刚性主链引入的末端效应较敏感，在其共聚物中 *m*PEG 结晶完全受到抑制。进一步，作者对于低相对分子质

量的 *m*PEG 的末端受限效应进行了较深入的研究。通过化学方法将 *m*PEG 端羟基改性为丙烯酸寡聚体 $(AA)_m$ 端基，研究发现，随着端基的增大（改变 *m* 值），聚合物结晶中的末端效应逐渐明显，晶体生长时，出现螺旋台阶，这可能是由于螺旋位错所致，并且螺旋台阶数随着聚合物末端的增大而显著增加（图 4 [19]）。

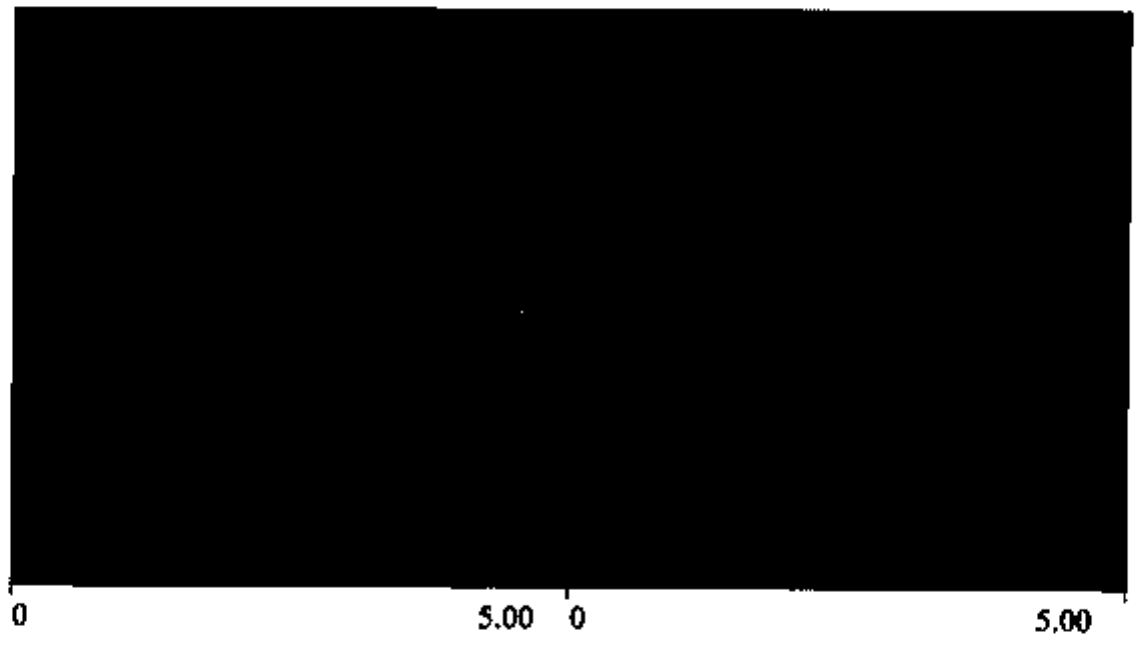


图 4 $mPEG_{5100}$-*end*-(AA)薄膜中生长出的晶体里成对出现的左、右旋对称的螺旋台阶

此外，本实验室还对具有精细结构的嵌段、接枝聚合物在末端受限条件下的结晶性能进行了一些初步的探索[20,21]。

3. 结 束 语

半晶型嵌段共聚物的受限结晶行为已经受到了人们的广泛关注并进行了较深入的研究，但很多作者还是把注意力集中在几何受限条件下结晶行为的变化上，很少涉及受限结晶的本质问题，即何谓“受限”？受限来自何处？受限是来自几十纳米的几何空间还是被固定了的分子链端？二者哪个因素起主导作用？还是二者共同协同作用？本章总结了这方面的研究进展，分析了空间效应和末端效应在聚合物受限结晶过程中的作用。由于末端效应是从分子结构影响结晶嵌段的运动、结晶能力的，所以对于受限结晶的影响可能更为显著。

[致谢] 感谢国家自然科学基金（No. 20674044）的资助。

参 考 文 献

[1] Bates F S, Fredrickson G H. Annual Review of Physical Chemistry, 1990, 41: 525~557

[2] de Gennes P G. Scaling concepts in polymer physics. Ithaca: Conrnell Univ. Press, 1979
[3] Bates F S, Fredrickson G H. Physics Today, 1999, 52 (2): 32～38
[4] Khandpur A K, Forster S, Bates F S, Hamley I W, Ryan A J, Bras W, Almdal K, Mortensen K. Macromolecules, 1995, 28 (26): 8796～8860
[5] Weimann P A, Hajduk D A, Chu C, Chaffin K A, Brodil J C. J Polym Sci B Polym Phys, 1999; 37: 2053～2068
[6] Loo Y L, Register R A, Ryan A J, Dee G T. Macromolecules, 2001, 34 (26): 8968～8977
[7] Loo Y L, Register R A, Ryan A J. Macromolecules, 2002, 35 (6): 2365～2374
[8] Loo Y L, Register R A. Physical Review Letters, 2000, 84 (18): 4120～4123
[9] Sun Y S, Chung T M, Li Y J, Ho R M, Ko B T, Jeng U S, Lotz B. Macromolecule, 2006, 39 (17):5782～5788
[10] Xu J T, Jin W, Liang G D, Fan Z Q. Polymer, 2005, 46 (5): 1709～1716
[11] Zhu L, Mimnaugh B R, Ge Q, Quirk R P, Cheng S Z D, Thomas E L, Lotz B, Hsiao B S, Yeh F J, Liu L Z. Polymer, 2001, 42 (21): 9121～9131
[12] Ho R M, Chiang Y W, Lin C C, Huang B H. Macromolecules, 2005, 38 (11): 4769～4779
[13] Ho R M, Chiang Y W, Lin C C, Bai S J. Macromolecules, 2002, 35 (4): 1299～1306
[14] Sun Y S, Chung T M, Li Y J, Ho R M, Ko B T, Jeng U S, Lotz B. Macromolecule, 2006, 39 (17):5782～5788
[15] Chen Y F, Zhang F B, Xie X M, Yuan J Y. Polymer, 2007, 48: 2755～2761
[16] Yu P Q, Xie X M, Wang T, Bates F S. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102 (3): 2584～2589
[17] Yu P Q, Xie X M, Wang Z, Li H S, Bates F S. Polymer, 2006, 47 (4): 1460～1464
[18] 刘崭，王蔚茹，高彦芳，谢续明．高分子学报，2006，(1)：26～31
[19] 刘崭．侧链可结晶的梳状聚合物的制备及其结晶行为的研究[硕士学位论文]．北京：清华大学化工系，2005
[20] Yuan W Z, Yuan J Y, Zhang F B, Xie X M. Biomacromolecules, 2007, 8: 1101～1108
[21] Yuan W Z, Yuan J Y, Zhang F B, Xie XM, Pan C Y. Macromolecules, 2007, 40: 9094～9102

第三篇

光电功能高分子

导电高分子及其在几种有机器件中的应用

石高全

（清华大学化学系　北京　100084）

导电高分子自从发现以来已经有 30 多年的历史[1]。关于这类材料的制备、结构与性能表征以及导电机理的研究已经成熟，取得了大量实验与理论积累。在此基础上，材料的应用一直是人们关注的课题。因此，本章主要介绍导电高分子的基本概念以及这类材料在传感器件、太阳能电池和电驱动器件方面的应用。导电高分子还在其他许多方面有广泛的应用，如电致发光、电致变色、信息存储等[2]。由于在这些方面已经有很好的综述[3~5]以及受本章篇幅的限制，因此文中没有涉及。

1. 导电高分子简介

导电高分子是具有共轭长链结构的一类聚合物。研究的最多的这类聚合物包括聚乙炔、聚噻吩、聚吡咯、聚苯乙烯撑、聚（3，4-二氧亚乙基噻吩）等（图 1）。导电高分子的共轭结构使其具有紫外-可见吸收。虽然本征态的共轭聚合物的导电性一般比非共轭聚合物的要高，但它们常常是绝缘体和半导体。因为所有的电子都被禁锢在大的共轭 π 轨道或其价带中，在外电场作用下无法定向流动。要使共轭聚合物具有导电性必须从其分子链中移去或注入部分电子，使其带上载流子。这使导电高分子主链上带有能量较高的电子或空穴，在电场作用下发生定向移动。从物理学分类的角度可以将载流子分成单偶极子和双偶极子。用拉曼光谱可以方便地检测到聚合物中单偶极子和双偶极子[6]。一般来说，长的共轭聚合物链有利于生成单偶极子，因为这样载流子可以分散到大的共轭体系中，而短的聚合物链或主链上带有推电子基团有利于稳定双偶极子。导电高分子由于其分子结构决定了它们具有一维导电性，或者被称为分子导线。载流子沿着聚合物长链方向的迁移速度要比分子间的电荷跃迁快得多。但是用常规方法制得的导电高分子材料常常是各向同性的，从而不具有分子导线的性质。通过拉伸或自组装技术能够得到分子链定向排列的导电聚合物，从而使其表现出分子导线的性能。导电高分子的导电性随着温度的降低而下降，这与金属的行为刚好相反[7]。

使共轭聚合物带上载流子的过程被称为掺杂[1,8]。掺杂的概念是从无机半导

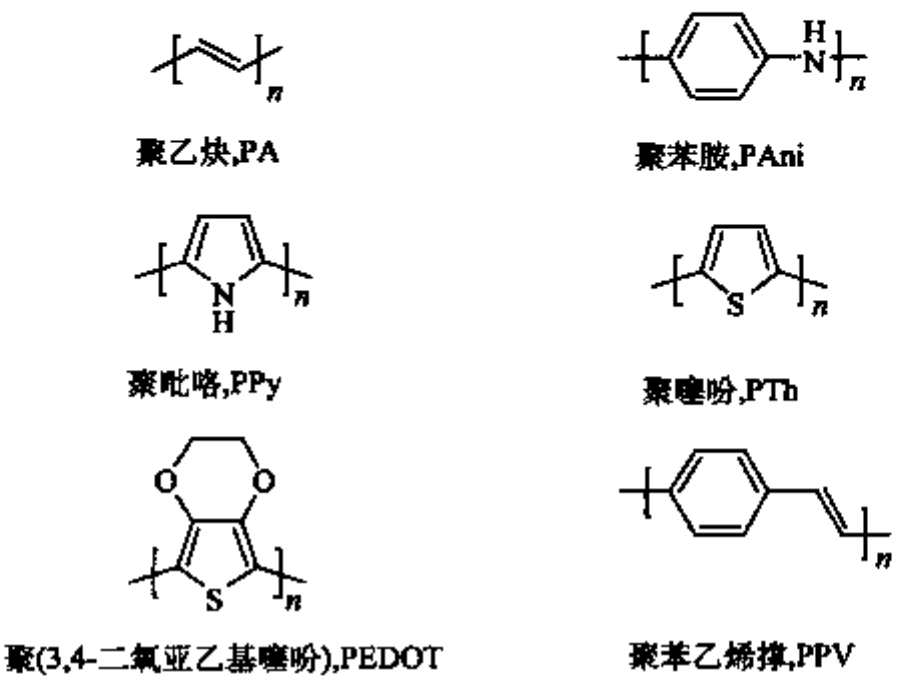


图 1 几种典型的导电高分子

体借用过来的，但是它们之间有着本质的区别。无机半导体的掺杂是原子间的替换，而导电高分子掺杂的过程是化学反应过程。无机半导体掺杂的杂原子含量很低，而导电高分子的掺杂程度一般很高。除了聚苯胺之外，导电高分子的掺杂是通过氧化还原反应实现的。这可以是化学过程或是电化学过程。例如，聚乙炔可以用碘蒸气与其反应生成阳离子自由基，也可以将聚合物浸泡到碘的四氯化碳溶液中进行反应。反应过程中生成的 I_3^- 就作为带有相反的电荷的离子混入了聚合物以维持材料的电荷平衡。这里的 I_3^- 被称为对离子或掺杂离子。同样，聚乙炔也可以与萘钠等化合物进行还原掺杂，这时聚合物主链上带有负碳离子自由基而其对离子是相应的金属阳离子。电化学反应也可以使导电聚合物发生氧化与还原，从而被掺杂成导电状态。掺杂态的高分子可以通过化学或电化学过程使其转变成本征态，而掺杂和去掺杂过程是可逆的过程。

导电高分子的掺杂与去掺杂性能或其可逆的氧化还原性质是区别于其他聚合物的特性。在掺杂和去掺杂的过程中，伴随着对离子从聚合物材料中的迁入或迁出，从而导致材料的体积膨胀与收缩[9]。导电高分子的掺杂与去掺杂导致了聚合物链共轭长度的变化，从而使其光学性质发生改变，材料的颜色产生明显的差别。掺杂和去掺杂过程还会导致聚合物的自由基含量的变化及其磁学性能的改变。

导电高分子的化学和物理性能不仅取决于其分子结构，而且依赖于其合成方法与合成条件。一般用化学方法合成的导电高分子材料是粉状材料[10]，其形貌是微米或纳米尺度的球形颗粒，纳米线或管。这类材料可以用压片成型，也可以用溶剂分散涂膜技术加工后直接使用。但是在很多情况下，需要先将聚合物用氨水或水合肼处理成还原态，然后再用有机溶剂溶解进行涂膜成型加工。例如，化

学合成的聚苯胺可以通过去掺杂处理然后溶解于氮甲基吡啶烷酮中，将这一溶液进行涂膜干燥后再用盐酸处理成导电状态。界面聚合可以制得聚吡咯的薄膜[11]，但这只是一个特殊的例子。在应用导电高分子材料制备相应的器件时要注意材料的提纯，特别要注意材料中的金属离子。这些离子的存在往往会影响材料的光电性能。提纯的技术主要是用溶剂萃取。例如，化学合成的立体等规聚（3-己基噻吩）需要分别用甲醇和正己烷萃取至少 24h 以除去其制备过程中用的催化剂和低相对分子质量的组分[12]。许多导电高分子的齐聚物也具有导电高分子的部分性能，所以也用其来制备光电子器件。典型的例子是低相对分子质量的聚苯胺和六噻吩。这些化合物易于通过重结晶的方法提纯，它们的分子与晶体结构也已经被全面研究。可以用溶液成膜技术或真空蒸镀技术将其加工成型。

电化学沉积是制备导电高分子膜材料的有效途径[13]。这一技术方便、快捷，并被广泛利用。电化学合成过程一般是通过三电极体系完成的，包括一个电化学稳定的工作电极、面积较大的对电极和控制工作电位的参比电极。将单体和支持电解质溶解于良溶剂中形成真溶液，然后通过恒电位、恒电流或循环电位扫描等电化学技术进行聚合。电解液一般需要用惰性气体除去氧气以防止副反应的发生和聚合物的过氧化。电化学聚合存在一个电化学电位窗口，窗口的下限是单体的聚合电位，而其上限是电极溶解电位，或者是电解质、聚合物的分解电位。因此，在合成特定的聚合物时需要选用适当的电化学体系。一般电化学惰性的电极和电解质被选来用于电化学合成。聚合物生长的电化学机理已经被深入研究，这里不再论述。聚吡咯可以用电化学合成法制备成致密的膜材料。高强度的聚噻吩膜能够在三氟化硼乙醚溶液中用电化学氧化噻吩得到[11]。电化学方法制备的聚苯胺往往力学性能较差。扫描电镜研究结果表明，电化学合成的导电高分子膜与电极接触的一面具有平整的堆积态结构，比较致密，而与电解液接触的一面则比较粗糙。随着膜厚度的增加这种不平整的形貌越来越突出。在一般情况下，用大的阴离子或聚合物离子电解质掺杂导电高分子有利于提高导电高分子膜的力学性能[14]。与化学合成的导电高分子不同，电化学合成的聚合物膜材料往往具有交联的链结构，聚合物在去掺杂后也不能溶解，除非所合成的材料的相对分子质量很低。电化学合成的聚合物膜往往被直接使用。但是应该指出的是，导电高分子膜的掺杂程度随着膜厚度的增加而增加，刚开始沉积到电极表面的聚合物几乎是不掺杂的，而在电解聚合过程中，膜渐渐被掺杂[8]。掺杂是比电化学生长更为缓慢的过程。

导电高分子微/纳米结构材料在现代技术应用中尤为重要[15]。导电高分子在大面积软屏场效应晶体管以及有机发光二极管等方面的应用要求导电高分子可以加工、组装成微/纳米结构[16,17]。只有这样才能使器件的显示像素达到高效、实用的程度，才能使具有科幻色彩的电子报纸、纸张型超薄显示成为现实。有机太

阳能电池需要亚微米厚的导电高分子薄膜从而使载流子能够有效地分离与传递[18]。生物芯片的制作与传感技术的革新也寄希望于导电高分子的微/纳米结构化技术的进步[19]。微/纳米结构化的导电高分子能够给这些器件提供薄膜化、图案化、窄线条的导电基底，细胞生长基底，生物分子吸附、固定介质，具有电化学活性的高比表面积的化学、生物及光学探头。导电高分子微/纳米管和微型容器能够用作微型反应器和封装材料。在高容量电容、药物控制释放等方面有着不可替代的作用[20,21]。导电高分子在氧化还原过程中的体积变化为它们在电化学驱动器件方面的应用提供了依据。微/纳米结构化导电高分子已被成功地用于微型机械手的制作[9]。这种微型机械手可用于搬运微型物体，打开微型药箱，锁定单个生物细胞等。上面只是微/纳米结构化导电高分子重要应用的几个例子。它们还在隐形技术、金属防腐、纤维加工、静电屏蔽等方面有着不可替代的应用[20]。要得到特定形状和尺寸的微结构，就必须有能够控制和限定材料形成的空间因素。导电高分子微结构的制备方法可分为硬模板法和软模板法。硬模板法是利用具有特殊形貌的固体材料为模板来限定合成或制备具有对应形貌的目标材料的方法。所用的模板通常有多孔膜，如 Al_2O_3 多孔膜，胶体颗粒聚苯乙烯球等。软模板法则是利用在特定（化学）环境由分子间相互作用而形成的管、线、球或其他有序结构来限定微结构的生成。最典型的例子是以溶液中形成的微胶束为模板。关于导电高分子微/纳米结构材料的制备已经有许多研究论文和综述[22~24]，这里不再进行详细论述。

2. 传感器件

传感技术是将被测物质的一种物理或化学性质转变成可测的信号。这些信号包括光、电阻、磁场强度、颜色或氧化还原电位与电流的变化等。在通常情况下，信号的大小正比于被检测物质的浓度。导电高分子由于其特殊的光学和电学性质及共轭长链结构，能与许多化学或生物分子发生作用产生分子构象变化、电子转移或静电相互作用，从而产生相应的检测信号，因此它是广泛使用的有效的传感材料。下面主要介绍导电高分子在气体传感器件及生物传感器件方面的应用。

2.1 气体传感器

自 19 世纪 80 年代起，导电高分子，如聚吡咯、聚噻吩、聚苯胺以及它们的衍生物就被开发用于气体传感器件的制备。与大部分商用无机氧化物传感器件相比，基于导电高分子的气体传感器具有如下优点：响应速度快、灵敏度高、制作简单、成本低廉；目前其缺点有：器件寿命短、重复利用率低、选择性较差[25]。

制备导电高分子气体传感器件的关键步骤是制备感应基底或探头，而对于大部分传感器件来说，其感应部分是一张平整的或带有纳米结构的导电高分子膜。最近用单根导电高分子纳米线或图案化的导电高分子电极制作的传感器件也被开发出来。制作导电高分子薄膜的技术主要包括：电化学沉积[26,27]、浸泡涂布技术[28~31]、旋涂技术[32,33]、LB 膜技术[34]、层层自组装技术[35,36]、热蒸发沉积技术[37]、单体蒸发沉积聚合技术[38]、滴涂技术等[39,40]。用化学和电化学技术制备的具有纳米结构的膜材料增加了气体与导电高分子的接触面积，提高了它们的作用速度，从而有效地增强了传感器的响应信号并加快了其响应速度[41]。

检测气体与导电高分子的相互作用有：①化学反应。这主要是导电高分子的掺杂与去掺杂反应。例如，当处于还原态的聚噻吩、聚吡咯或聚苯胺暴露在 NO_2 气体或 I_2 蒸气中时，气体分子会夺去导电高分子共轭链上的电子使聚合物发生氧化，从而能提高其导电性。当处于氧化状态的导电高分子与氨气、甲醇等分子接触时则会发生去掺杂的反应使聚合物的导电性下降。②弱相互作用。一些有机分子，如苯、甲苯以及其他挥发性有机化合物在室温和温和的条件下不具有反应性。因此，用常规的化学反应很难检测到它们。但是它们与导电高分子有弱的物理相互作用，包括在聚合物基体中的吸附作用以及聚合物基体溶胀作用。这些作用不能改变聚合物的掺杂程度，但是能影响感应材料的性质使这类气体能够被检测到。

气体传感器件的结构类型主要包括：①化学电阻器件（图 2）。其结构主要是在一个绝缘的基底上镀上一层导电高分子薄膜，然后在膜的两端分别连接上金

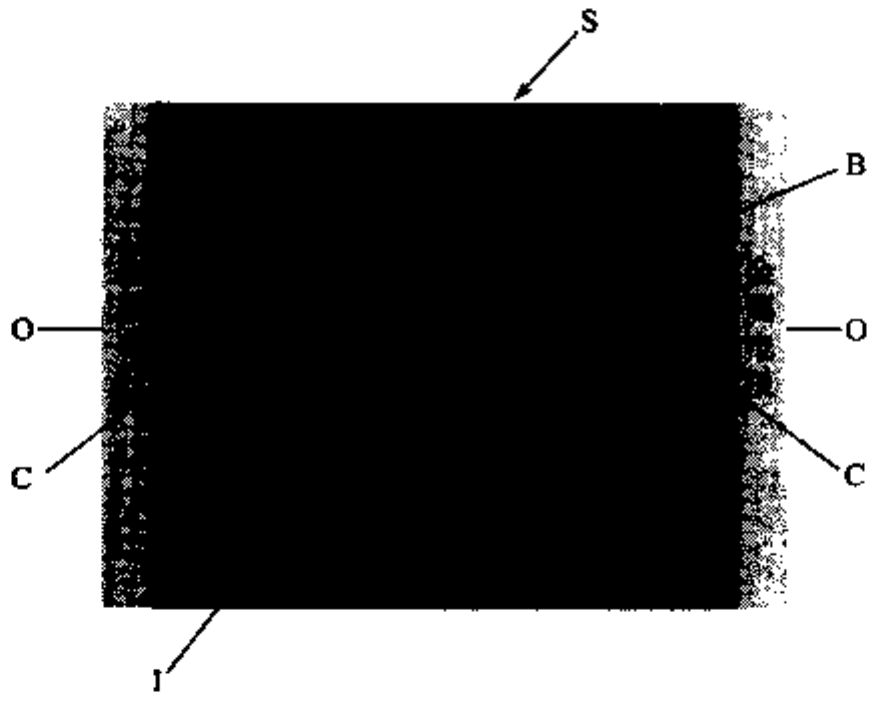


图 2　化学电阻器件的示意图[41]

B. 导电高分子本体；S. 表面；I. 导电高分子与绝缘基底界面；
C. 导电高分子与金属电极的界面；O. 引线

属电极，在气体与导电高分子接触的过程中测量电阻的变化。该类器件的响应（S）可用下面的方程 $S=(R-R_0)/R_0$ 计算，这里 R 是器件在检测过程中测量到的电阻，R_0 是器件的初始电阻。为了提高这类器件的灵敏度可以将导电高分子镀在图案化的插齿电极上以增加电极与聚合物膜之间的接触面积和缩短两个电极之间的距离以降低器件的初始电阻。②晶体管或二极管传感器。在晶体管器件中，导电高分子膜被用于连接源电极和漏电极［图 3（a)］，或者将导电高分子作为门电极［图 3（b)］。当导电高分子与门电极上的导电高分子发生作用，则原电极上的电流会发生改变；同样，如果检测气体与源-漏两个电极间的导电高分子作用，则门电极的电位就会发生改变。晶体管的信号放大性质能增强器件的响应，降低器件的极限检测浓度。类似的，用导电高分子与金属或无机半导体形成异质结或二极管，则可以通过器件的整流特性的改变来检测到响应的气体。③光学传感器件。紫外-可见吸收光谱和近红外光谱能够反映导电高分子的电子结构。在掺杂/去掺杂过程中，导电高分子膜的紫外-可见吸收光谱和红外光谱会发生显著的变化。超薄的导电高分子膜适合研制光学传感器件，因为它们的光谱很容易用商用仪器检测到。事实上最简单的光学传感器件就是在玻璃上覆盖一层

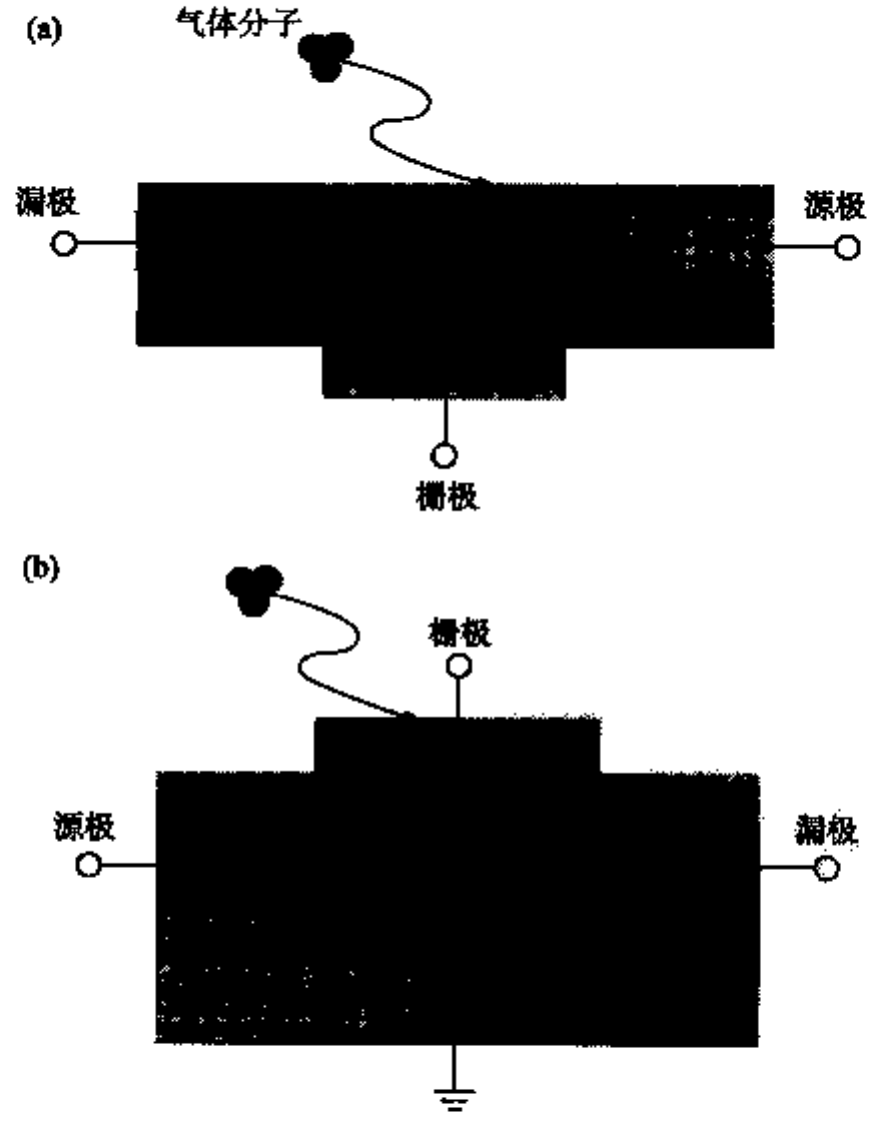


图 3　导电高分子在常效应晶体管中[41]

（a）薄膜晶体管；（b）绝缘门电极场效应晶体管

导电高分子膜。④石英微天平传感器件。这一传感器件是用来测量气体与导电高分子作用后质量的变化。

几乎所有的导电高分子材料都能用于气体传感。但为了提高传感器件的性能和简化器件的制作过程，需要对常规的导电高分子，如聚吡咯、聚苯胺、聚噻吩等进行结构修饰。其修饰的途径包括修饰聚合物的主链结构、改变掺杂离子或添加第二组分。

在聚合物主链上接上支链的目的是为了能够增加导电高分子的溶解性，从而使其能通过 LB 膜技术、旋涂、喷墨打印或其他溶液加工技术成膜。另外，一些功能化的支链能调节分子链之间的距离[42]，改变分子的偶极矩[43]和增加与检测物的作用从而有利于改善器件的响应强度、感应速度以及选择性。

掺杂离子能影响导电高分子的物理性质、化学性质。掺杂不同的离子对特定的检测物有明显的不同响应。例如，掺杂了小分子无机离子的聚苯胺与氨气作用则电阻会增加，而用丙烯酸掺杂的聚苯胺则表现相反[44]。在不同的传感体系中，掺杂离子的作用不同。导电高分子的电导率在某种程度上直接取决于其掺杂程度和掺杂离子的性质。例如，高氯酸根掺杂的聚吡咯比对甲苯磺酸掺杂的聚吡咯高，因而前者的初始电阻（R_0）要低，导致了器件的响应（$\Delta R/R_0$）较强[45]。

在导电高分子中添加第二组分是开发新的传感器件的重要方法之一。与聚合物链的化学修饰相比，这一技术避免了复杂的化学合成。绝缘的导电高分子、碳纳米管和金属与金属氧化物纳米粒子等是常用的混合组分。这些组分有时能改善传感膜对气体的吸附性能[46]、电子或质子的传输性能，或者直接通过体积溶胀[47]以及电子/质子交换[48]与被检测分子作用。在另外一些体系里，第二组分的引入主要是为了改善器件的结构。例如，利用第二组分将膜制成多孔的结构以利于与气体分子的相互作用[49,50]、提高膜的力学性能[51]或保护感应膜[52]。这里需要指出的是，添加组分的含量对器件的性能也有很大影响[53~55]，在对器件优化时要综合考虑上述各种因素。

2.2 生物传感器件

生物传感器是一类化学感应器件[56]。在这类器件中，生物识别单元被复合到感应信号转换器中，从而可以定量检测一些复杂的生物化学参数。生物传感器可以粗略地分成三类：第一类器件是将化学反应的产物扩散到转换器从而引起电学响应。第二类器件在化学反应物与转换器之间涉及中介分子以提高响应信号。这类器件的检测过程有两个步骤，即首先酶与基底之间通过中介分子发生氧化还原反应，然后中介分子被电极氧化。第三类器件中化学反应本身产生响应信号。在这种器件中将酶和中介分子直接组装到电极上，从而无须在检测体系中添加酶和中介分子，这种设计有利于进行反复检测。基于导电高分子的生物传感器件大

部分属于第三类。

信号转换器是生物传感器的重要组成部分。其功能是将生物化学信号转换成电子信号、光学信号或其他可以数字化的物理信号。转换器的信号可以用电子方式放大、存储和显示。信号转换技术主要包括电化学技术、光谱技术、量热技术、压电技术等。因此，生物传感器件的种类包括：安培型生物传感器；电位型生物传感器；电导型生物传感器；光学生物传感器，量热式生物传感器；压电式生物传感器等。

基于导电高分子的生物传感器的工作原理是将生物分子通过化学或物理的相互作用固定在导电高分子的基底上，该修饰后的基底与被检测物发生相互作用，并将相关响应转换成能够检测的数字信号。这一技术可以用来检测生物小分子，如葡萄糖，或者生物大分子，如 DNA 等。检测生物小分子的方法一般是通过电化学检测。其检测的信号是氧化还原电位和电流、电容等。例如，要检测葡萄糖就需要将葡萄糖氧化酶固定到聚合物基底上，然后检测葡萄糖催化氧化过程中所生成的过氧化氢的电化学信号。传感器的检测一般是将配制的缓冲溶液作为电解液，将导电高分子修饰电极作为工作电极，电化学惰性的金属作为对电极，用饱和甘汞等作为参比电极。在电解液中添加适量的检测物，然后控制恒定电位检测响应电流。检测物的氧化还原电位可以用线形扫描或循环伏安技术来测定。电流的响应要扣除没有检测物时的基线电流，才能得到由于检测物产生的净响应。

制备这类生物传感器件的最关键步骤是将生物分子固定到导电高分子修饰电极上。导电高分子修饰电极的制备方法是通过在电化学惰性电极的表面镀上导电高分子膜。镀膜的方法在导电高分子气体传感器部分已经叙述过。固定生物小分子的方法主要包括物理吸附、化学键合和电化学固定。

物理吸附：在聚合物与生物分子溶液的界面发生静电吸附作用。导电高分子主链在氧化态时带有正电荷，而当生物酶在溶液的 pH 高于其等电点时带有负电荷，因此在这一条件下，生物酶可以吸附到导电高分子的基底上[57]。这一方法有其缺陷，其缺陷主要包括：酶只能以单分子层吸附到聚合物表面，从而使吸附量较低；物理吸附的生物材料作用力较弱，在检测的过程中易溶于电解质溶液中，从而检测传感器的稳定性不好；另外，物理吸附依赖于体系的 pH，从而也影响到传感器件的稳定性。为了提高物理吸附的效率，可以用微/纳米结构化的导电高分子膜作为基底以增加聚合物电极的比表面积。例如，利用多孔氧化铝膜作为模板电化学制备聚吡咯微管阵列膜，然后将酶溶液灌装到管中，最后用环氧树脂封住微米管的开口，就可以将酶稳定地固定到微管中形成大量的微型催化反应容器[58]。这样既提高了酶的附载量也防止了其在溶液中的洗脱。

化学键合：为了提高传感器的稳定性可以将生物分子用化学键固定在导电高分子基底上。这一技术设计两个化学步骤：一是合成带有反应活性基团的导电高

分子；二是将酶分子反应键合到导电高分子上[59,60]。例如，在石墨电极表面电化学聚合聚（三噻吩羧酸），然后用酯化反应将葡萄糖氧化酶键合到聚合物膜上，所制备的传感器件具有良好的稳定性。将葡萄糖氧化酶与 *N*-(羧乙基)吡咯进行酯化键合得到带有酶的吡咯分子，然后将该吡咯分子进行电化学聚合沉积到电极的表面得到稳定的葡萄糖检测电极。

电化学固定：电化学固定是在含有生物分子的电解液中电解沉积导电聚合物[61]。在聚合物生长的过程中生物分子被同时包埋其中。这一方法直接而实用，可以增加酶的负载量，也可以减缓其脱附。例如，在含有葡萄糖氧化酶的电解液中，电解聚合 *N*-取代的吡咯衍生物可以生成含有酶的聚合物膜，然后将该膜用水溶性卡巴酰亚胺处理可以将葡萄糖氧化酶与聚合物进行键合，从而能改善检测响应的稳定性。

导电高分子生物活性电极被用于检测一系列生物小分子。固定不同的生物酶和生物分子可以检测不同的对象[56]。例如，用胆碱酯酶可以检测农药、用维生素氧化酶来检测维生素、尿素酶检测尿素、乳酸氧化酶检测乳酸、胆固醇氧化酶检测胆固醇和酪氨酸酶检测酚等。不同的导电高分子与不同的生物分子组合以及利用不同的电极制备方法从而可以制得种类繁多的传感器。

在生物大分子检测方面，导电高分子传感器件具有灵敏度高、选择性好等独特性质。按照检测方法，器件可分为以下几种主要类型，即电化学检测法、比色分析法、荧光分析法等。

电化学检测法：Garnier 等合成了带有生物活性肽（Gly-D-Phe）链的吡咯衍生物，通过与吡咯电化学共聚制备了功能化聚吡咯薄膜（图 4），利用伏安法检测羧肽酶（carboxypeptidase A）[62]。羧肽酶与活性肽的特异性识别导致聚吡咯伏安行为发生变化，随着被检测羧肽酶浓度的提高，聚吡咯的氧化还原电位不断提高。聚吡咯或用非特异性肽修饰的聚吡咯薄膜电极对羧肽酶则没有响应，这表明器件具有良好的选择性。因为酶与多肽的识别作用使聚吡咯主链构象发生改变，减小了其共轭链段序列的长度，从而大大地降低了聚吡咯薄膜与电极间的电子迁移率。

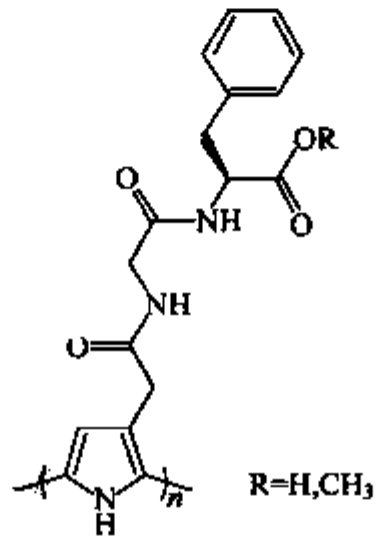


图 4 活性肽修饰的聚吡咯

单链核酸序列的检测在生物医学工程领域具有重要作用，发展灵敏度高、选择性好的检测方法对于与基因相关疾病的治疗具有重要意义。Youssoufi 和 Garnier 等将上述研究思路拓展到基因序列检测方面[63]。他们利用寡聚核酸功能化的聚吡咯膜电化学检测了单链核酸。共价接枝于聚吡咯共轭骨架的寡聚核酸链与溶液中具有互补单链核酸的杂化作用使聚吡咯的氧化电位提高，同时电流下降。

因为大尺寸、刚性的 DNA 双螺旋结构的形成将在氧化过程中增加聚合物主链的平面化能，从而提高了聚合物的氧化电位，同时降低了其氧化电流。这种方法可方便、快捷、灵敏地检测 DNA 序列。Janata[64]等通过电聚合方法在聚吡咯薄膜表面沉积具有磷酸功能基团的吡咯和噻吩共聚物，单链寡聚核酸再通过 Mg^{2+} 与电极表面磷酸根生成双齿螯合络合物，从而固定于聚吡咯修饰电极表面。互补核酸与表面寡聚核酸的杂化使电极表面负电荷密度增加，抑制了聚吡咯氧化还原过程中掺杂离子（Cl^-）的交换，使聚吡咯氧化还原电流降低，从而能有效检测互补基因序列，而非互补核酸序列对聚吡咯氧化还原性能没有影响。Wang 等[65]利用寡聚核酸作为掺杂离子电化学合成了聚吡咯薄膜并以此为检测单元，采用流动注射分析法电化学检测寡聚核酸杂化反应。在电化学聚合过程中，寡聚核酸作为唯一的掺杂离子沉积到聚吡咯膜基质中，并维持杂化活性。实时检测过程中互补和非互补 DNA 序列给出相反的电响应信号，这种变化是由薄膜电导率变化而引起的。此外，该课题组还利用硝酸根掺杂聚吡咯修饰电极结合流动注射技术检测各种核酸[66]。

比色分析法：生物膜上的受体可识别结合细胞外分子，并将此过程转变为相应的信号，引起细胞膜结构或细胞内分子变化。分子识别及其信号传导性能使细胞膜成为新型生物传感器的设计模型。Charych[67]等利用二乙炔基两亲分子自组装二维有序分子聚集体（囊泡、L-B 膜等），并通过紫外交联反应合成了聚二乙炔聚合物膜模拟体系检测生物大分子。该研究组合成了含特异性受体唾液酸基团的二乙炔衍生物，并将其嵌入到聚二乙炔二维分子有序聚集体中，在空白溶液中聚乙二炔主链以高度共轭的反式平面构象存在，呈现为深蓝色。在被检测溶液中识别特异性生物大分子（流感病毒）诱导主链构象由平面到非平面转变，从而产生颜色变化（由蓝色到红色），实现对目标分子的比色法检测。

含有特异性受体基团的二炔类双亲分子必须经繁杂的有机合成及分离过程才能得到，这极大地限制了这类传感体系的应用。Jiang 等将饱和烷基链糖脂分子嵌入到聚二乙炔囊泡中，实现了对大肠杆菌的比色法检测[68]。该方法简化和丰富了这类体系在生物大分子检测中的应用。

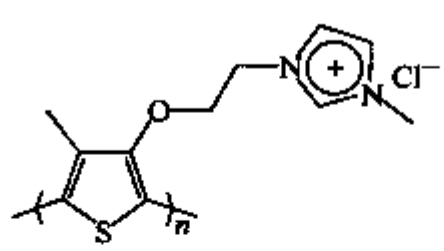


图 5 侧链上带有咪唑盐的聚噻吩衍生物

Leclerc[69]等利用水溶性侧链上带有咪唑盐的聚噻吩衍生物与寡聚核酸杂化反应，测定了寡聚核酸碱基序列（图 5）。水溶液中聚噻吩衍生物以无规线团的形式存在，溶液呈黄色。单链寡聚核酸与阳离子型聚噻吩混合，通过静电作用形成了双链结构复合物，在复合物中聚噻吩主链具有高度共轭的平面伸展构象，溶液颜色由黄色转变为红色。在上述双链复合物体系中加入互补单链核酸，当温度升至 45℃以上时，溶液颜色由红色转为黄色，作者

认为聚噻吩衍生物与杂化的 DNA 双螺旋结构形成了三链结构复合物，聚合物主链由平面伸展构象转变为非平面螺旋构象。含一个错配碱基的单链核酸不能诱导这种变化的发生，这表明该检测方法具有良好的选择性。

荧光分析法：基于荧光共振能量转移（FRET）机理的化学及生物传感器件具有灵敏度高、选择性好等优点，广泛应用于检测化学及生物小分子。研究表明，激发给体的能量可通过长程、偶极-偶极相互作用有效传递到低能量激发态的受体分子，从而显著提高受体的荧光强度，进而有效提高检测信号强度。近年来，这种与距离相关的 FRET 特性被应用于共轭聚合物检测生物大分子体系中，分子间的识别可有效通过受体的发射强度进行检测。在这种 FRET 基传感器件中共轭聚合物是性能优异的能量给体，吸光能力强。同时，光激发产生的激子能在整条共轭链上自由流动，这样每个单元采集的光能可以高效传递到能量受体上，实现信号放大，提高灵敏度。Bazan 等以水溶性阳离子型苯/芴共聚物和荧光素标记肽核酸为检测探针分子构建了 FRET 基 DNA 检测模型体系[70]。苯/芴共聚物是一个良好的光采集分子，可有效地与荧光素分子发生荧光共振能量转移，从而提高荧光素分子的荧光强度。肽核酸（PNA）是一个电中性的核酸类似物，可与单链互补 DNA 形成稳定的复合物，而与共聚物的相互作用则较弱。在空白体系中，共轭聚合物与荧光素标记肽核酸间的相互作用较弱，分子间距较大，从而不能发生有效的荧光共振能量转移。一旦 PNA 检测到特异性的基因序列，能与之形成稳定的阴离子型 DNA-PNA 复合物，从而与阳离子型共轭聚合物通过静电作用形成复合物。在复合物中，共轭聚合物和荧光素分子间能发生有效的荧光共振能量转移，使荧光素分子的荧光强度显著增强，实现特异性基因序列的检测，检测限可达 10pmol/L。在其后续工作中，Bazan 等以荧光素标记的单链核酸分子作为检测探针，实现了基于传统的 DNA 双螺旋结构形成的基因序列检测。在该体系中，荧光素标记的探针分子可与聚合物发生一定程度的相互作用，发生 FRET，但互补单链核酸的加入，使荧光素强度增加 3 倍，从而实现核酸序列检测功能[71]。为进一步提高检测器的选择性和灵敏度，他们将核酸双螺旋插入剂溴已啶引入检测体系，可以实现能量从共轭聚合物到荧光素再到溴已啶的二级 FRET 传递。基于溴已啶对双螺旋有较好的选择作用，这种方法可极大提高检测器的选择性和灵敏度[72]。

3. 太阳能电池

基于导电高分子材料的太阳能电池由于其成本低，制作简便，可以加工成柔性电池而广受关注[73]。这类太阳能电池的结构组成主要分为三个部分：两个功函不对称的电极与一个光电活性层。一般两个电极分别是高导电性的氧化铟锡

（ITO）玻璃电极和具有较低功函的金属电极，如 Al、Ca 等以及它们的合金。ITO 电极具有较高的功函，从而有利于电子流向该电极；同时，它具有良好的透光性，有利于太阳光照射到活性层。为了改善 ITO 与活性层间的界面电子传输性能，一般在其表面旋涂数十纳米厚的聚对磺酸苯乙烯掺杂的聚（3，4-二乙氧基噻吩）（PEDOT/PSS）。功函较低的电极是为了收集空穴载流子，这个电极主要是用真空蒸镀技术制备的。为了改善有机层与无机金属电极之间的空穴传输性质，常常在蒸镀金属之前先在有机层表面蒸镀大约 1nm 厚的 LiF。因此，现在研究的导电高分子太阳能电池一般具有多层结构（图 6）。

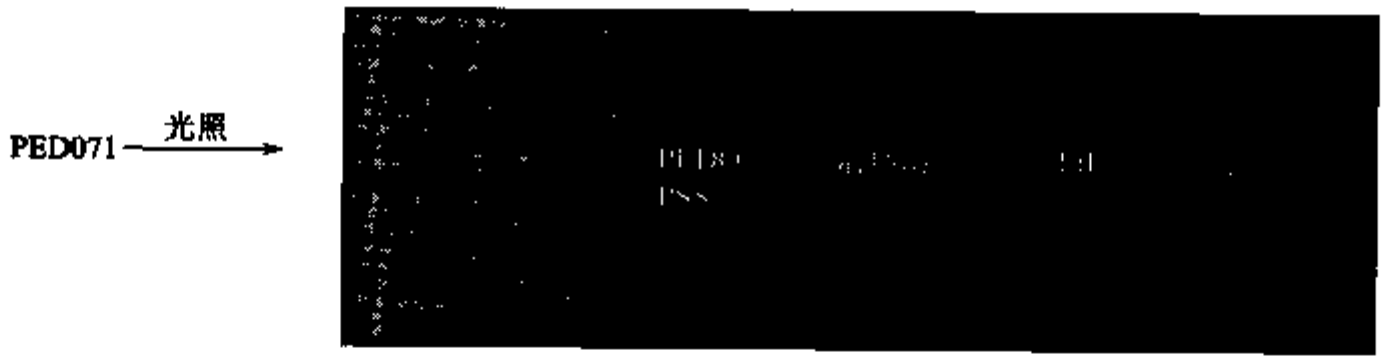


图 6　多层结构导电高分子太阳能电池示意图

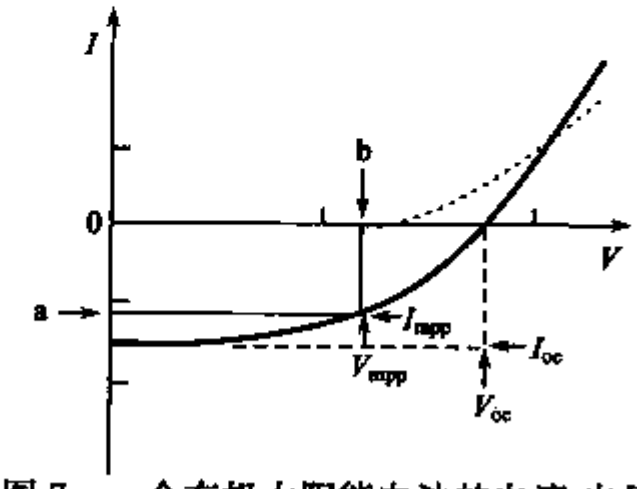


图 7　一个有机太阳能电池的电流-电压（*I-V*）曲线

虚线表示黑暗；实线表示光照

太阳能电池的性能主要用电池的开路电压、短路电流和填充因子来表征。这些因子决定了其光电转换效率（η_e）。在光照和黑暗条件下，太阳能电池的电流-电压特性曲线如图 7 所示。

太阳能电池在黑暗条件下几乎没有电流，只有当电池的两极加载的正向电压大于开路电压时，才会产生电流。光照时，在第四象限中（a 和 b 之间），器件产生能量。在能量最大点（mpp），电流和电压的乘积最大。

太阳能电池的光伏能量转换效率 η_e 和填充因子（*FF*）分别由以下公式计算：

$$\eta_e = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times FF}{P_{in}}$$

$$FF = \frac{I_{mpp} \times V_{mpp}}{I_{sc} \times V_{oc}}$$

式中，V_{oc}为开路电压；I_{sc}为短路电流；*FF* 为填充因子；P_{in}为瞬时光密度。标准光强为 1000W/m^2，标准入射光的光谱为地球表面接受角为 48.2°的太阳辐射的光谱，被称为 AM 1.5 光谱[74]。其中，I_{mpp}、V_{mpp}分别为在最大能量点的电流

值和电压值。

开路电压：对于金属/聚合物/金属结构的器件，其开路电压取决于两种金属电极的功函。pn 结型太阳能电池最大可能的电压则取决于两种半导体材料的准费米能级差。具有混合异质结结构的有机太阳能电池的开路电压与电子给体的最高已占轨道（HOMO）及电子接受体的最低未占轨道（LUMO）的能级差呈线性关系。

短路电流：在一个理想的没有电荷损失的接触中，I_{sc}是有机半导体中光生载流子密度和载流子移动速率的乘积，即

$$I_{sc} = ne\mu E$$

式中，n 为载流子密度；e 为单位电荷；μ 为淌度；E 为电场场强。假设光照混合异质结体相所产生电荷的效率为 100%，则 n 等同于单位体积吸收的光子数目。

对于一个给定的材料，则具有固定的吸收特性。因此，此时器件效率的瓶颈在于载流子的移动速率。它不是材料的变量，却是器件的变量，对于有机半导体薄膜的纳米形貌非常敏感。在一个范德华晶体中，膜的制备方法决定了其最终形貌。溶剂、溶剂挥发（结晶）速度、基体温度以及沉积方法等因素都对材料在纳米尺度的形貌有影响[75,76]。混合异质结的形成能够增加电子给体相和电子受体相的接触界面的面积，而由此付出的代价是具有纳米形貌的复杂共混体系难以控制和优化[77]。

外量子效率或瞬时光电转换效率（IPCE）：在短路情况下收集到的电子数目与瞬时光子数的比值。用以下公式计算 IPCE 值：

$$\mathrm{IPCE} = \frac{1240 \times I_{sc}}{\lambda P_{in}}$$

式中，λ 为瞬时光子波长，nm；I_{sc}为器件的光电流，$\mu A/cm^2$；P_{in}为瞬时功率，W/m^2。

填充因子：填充因子由到达电极的载流子决定，开路电压方向的内建电场由于载流子的移动而降低。事实上，存在着载流子的复合与传输的竞争过程。因此，寿命 τ 与淌度 μ 的乘积决定了在一定电场 E 下载流子的耗尽距离 d（$d=\tau\times\mu\times E$）；因此，$\tau\times\mu$ 的值需要最大化[78]。系统电阻显著影响填充因子，需要将其最小化。对于大面积的太阳能电池来说，ITO 有限的电导率明显影响 FF[79]。最后，器件电极要尽可能平行以避免发生短路。

稳定性：除了有必要提高电池效率外，有机太阳能电池的稳定性也同样值得关注。尤其是器件在光照时，同时也暴露在氧气和水蒸气的氛围中，此时光氧化/降解便发生了。避氧、避水对于延长器件的寿命而言是很有必要的。共轭聚合物与富勒烯共混之后，光降解显著降低。C_{60}的稳定作用缘于其快速的电子转

移。在该过程中，聚合物的高活性激发态很快湮灭，电子转移到富勒烯的最低未占轨道（LUMO），该能级的环境稳定性更好。

电化学活性层是制备聚合物太阳能电池的关键。最简单的方法是在电池的两个电极之间夹上一层导电高分子。光照射到导电高分子层后，电子从导电高分子的价带被激发到其导带产生光生载流子（空穴和电子）。但是这种电池光电转换效率低，不具有实用前景。因为一种材料的吸收很难覆盖整个可见光波段，同时光作用的界面比较薄，正、负极需要很大的功函差；因此，很多光生电子和空穴在通过聚合物层时复合损失了。为了克服单层器件光生载流子分离与传输效率低的限制，人们进一步提出了活性层为电子给受体的双层结构。在该结构中，给体和受体之间形成异质结。在这种情况下，即使器件两端用同样的金属电极也能表现出整流的电流-电压特性。这类器件的优点是将内建电场存在的结合面与金属电极隔开，有机半导体与金属的接触为欧姆接触。形成异质结的电子给受体界面为激子的离解阱，避免了激子在电极上的失活。其缺点是允许电活性层内激子传输并产生电荷分离的单一电子给受体界面面积太小。因此，现在研究得最多的导电高分子太阳能电池具有共混型本体异质结（bulk heterojunction）结构[80,81]，其特点是活性层为给受体共混的结构。在一定意义上，这一结构比双层结构的有效界面面积要大得多，从而使器件的短路电流增大了几个数量级。其缺点是载流子的传输效率较低。

用于聚合物太阳能电池的导电高分子主要有聚对苯乙烯撑（PPV）及其衍生物、聚噻吩及其衍生物、聚吡咯、聚苯胺等。其中，聚噻吩衍生物具有较高的共轭长度、高的载流子迁移率，易于合成，并且具有较好的热稳定性和环境稳定性，因此得到了广泛而深入的研究。这些导电高分子主要用作电子给体，而电子受体主要是可溶性的富勒烯及其衍生物［如 1-(3-羧酸甲酯）丙基-1-苯基-[6，6]-甲氧基富勒烯，PCBM]。一些具有吸电子基团的聚合物也可以作为电子受体，如用带有氰基的对苯乙烯撑衍生物（MEH-CN-PPV）作为受体制得能量转换效率较高的太阳能电池[82]。

导电高分子/富勒烯太阳能电池：在有机太阳能电池中，光生电子主要从电子给体半导体聚合物转移到电子受体聚合物或分子（如 C_{60}）上。含有富勒烯的两层半导体聚合物的光电转换效率较低。采用具有相分离结构的复合材料能够大幅度提高电池效率。通过控制混合异质结相分离的纳米形貌能显著提高电池的能量转换效率[83]。典型的相分离尺度是激子扩散距离（10 nm 数量级）。另外，相分离形成双连续相，从而保证载流子能通畅地传递到电极上。为了提高载流子在有机高分子材料中的传递性能，必须提高材料的结晶度和分子取向性。因此，一个聚合物光伏器件最好具有两相相互渗透并结晶的结构[84]。同时，活性层的电子能带需要被调节到能更好地吸收太阳光。氯萘是 C_{60} 的良溶剂，而三氟化硼乙

醚是噻吩聚合的优异电解质。在两种溶剂混合的电解质中电化学共沉积聚噻吩与C_{60}可获得均匀的复合膜，该膜可直接用来制备太阳能电池[85]。同样用电化学沉积技术也可以制备 p-聚(3-甲基噻吩)/n-硅 pn 结型太阳能电池[86]。

导电高分子/PCBM 体相混合异质结电池：用聚［2-甲氧基-5-(3′，7′-二甲基癸氧基)-1，4-对苯乙炔］(MDMO-PPV) 与 PCBM 以质量比为 1∶4 的氯苯溶液，采用悬涂工艺制备得到的太阳能电池在 AM1.5 下效率达到 2.5%。将溶剂从甲苯变为氯苯，能够提高 3 倍的效率，因为溶剂导致了纳米形貌的变化[87]。虽然该体相混合异质结太阳能电池含有 80% 的 PCBM，但是该电池中聚合物 MDMO-PPV 是主要的吸光组分，因为 PCBM 在可见-近红外区几乎没有吸收。因此，增加 MDMO-PPV 的浓度将有利于太阳光的吸收。在纯 PCBM 中的电子迁移率［$\sim 10^{-3}\ cm^2/(V \cdot s)$］要高于在纯 MDMO-PPV 中空穴的迁移率［$\sim 10^{-4} cm^2/(V \cdot s)$］。同时，空穴在混合物中的迁移率随着富勒烯含量的增加而提高，这和人们的直觉认识恰恰相反。一般认为富勒烯含量的增加将会引入更多的缺陷从而降低空穴的迁移率[88]。

聚合物与富勒烯的初级化学结构决定了两种化合物在有机溶剂中的溶解性和相容性。溶剂的挥发速度影响成膜时间，加热退火能使材料重结晶。两种组分在共混物中的扩散导致了相分离结构的变化。聚(3-烷基噻吩)是具有很好溶解性、加工性以及环境稳定性的共轭聚合物[89]。采用等规的聚(3-己基噻吩)作为电子给体，PCBM 作为电子受体，电池的外量子效率达到了 75%，能量转换效率也达到了 5%[90]。器件的高效率来源于混合异质结中微晶片晶的堆积[91]。由于电子空穴复合减少，等规 P3HT 中空穴迁移率达到了$\sim 0.1 cm^2/(V \cdot s)$。同时，片晶的堆积产生高分子链间相互作用，造成 P3HT 吸收光谱的红移。聚烷基噻吩的侧链链长对其电化学性能及光学性能具有影响。研究表明，聚(3-己基噻吩)、聚(3-辛基噻吩)和聚(3-十二烷基噻吩)的能隙几乎都是 1.9eV。但是，随着链长的增加，电化学能带宽度略有增加，而吸光系数则依次降低。通过加热退火工艺能显著提高 P3HT 太阳能电池的效率[92]。退火不仅能使复合材料重结晶，还降低了聚合物的自由体积以及界面的缺陷密度，提高了空穴迁移率。

纳米晶颗粒与导电高分子共混是制备混合异质结太阳能电池的一个有效策略[93]。在这类复合体系中，激子在受光激发之后，能在有机半导体和无机半导体的界面有效分离成为自由电子和空穴。有机半导体材料通常易溶于有机溶剂中，而无机半导体材料则更易溶于水溶液中。采用配合物交换方法，能使无机颗粒溶于有机溶剂中，从而实现与导电高分子的均匀混合。已经报道的用于导电高分子太阳能电池的无机纳米粒子包括 CdSe、$CuInS_2$、CdS、PbS 等纳米晶。最近，Shi 等用层层沉积技术制备了 Au 纳米粒子与可溶性聚噻吩的复合膜材料，其研究结果表明，纳米粒子的存在大大增强了其光电转换效率[94]。将无机半导

体纳米颗粒共混进入有机半导体基体中具有以下潜在的优势：①无机半导体纳米颗粒具有较高的吸光系数和光电导率。②纳米晶的 n 型和 p 型导电状态能够由合成路线来控制。③无机纳米材料的光谱是由纳米颗粒的粒度来控制的。小尺寸的纳米颗粒的光电性质由它的组成和尺寸共同决定。其量子效应使传统太阳能电池的另一个组分的化学性质也能得到控制。由于表面张力很高，小无机纳米晶不够稳定，更趋向于团聚为大颗粒。因此，在无机纳米颗粒的合成过程中，通常使用有机配体。这些有机配体能够防止纳米颗粒的团聚和氧化，同时改变纳米颗粒在聚合物基体中的分散性质。另外，有机配体能够阻挡电荷在纳米颗粒之间的传递。因此，在有机/无机复合物太阳能电池中，需要将这些有机配体除去，才能使无机颗粒间形成良好的接触。

4. 电化学驱动器件

近年来，基于导电高分子在氧化还原过程中的体积变化所制成的软型驱动器件引起了人们的广泛关注。这类器件驱动幅度大、驱动力强、易于微型化，从而在国防、医学、生命科学、微型机器人等方面有着广泛而重要的作用[95]。

导电高分子电化学驱动器件的原理是该类聚合物在氧化还原过程中发生体积变化。这种体积变化产生机械能并对外做功。例如，小阴离子（如高氯酸根）掺杂的聚吡咯膜在还原过程中其主链得到电子被还原，为了维持膜的电中性，则原来存在于膜中的对阴离子就会迁出到电解质溶液中，其结果是膜的体积会收缩。相反，处于还原态的聚吡咯被氧化时，溶液中的对阴离子及溶剂分子就会迁移进聚合物膜，膜的体积将会增大。对于聚合物阴离子，如（聚对磺酸苯乙烯）掺杂的聚吡咯情况完全不同。因为大的对阴离子无法从膜里迁移出来，所以在还原的过程中，电解液中的对阳离子被迁移进膜中与聚合物阴离子进行电荷平衡，膜的体积膨胀。相反，在氧化过程中膜的体积收缩。当中等大小的离子（如十二烷基苯磺酸根）掺杂时，则聚合物的循环伏安曲线开始时不稳定，会与电解质中的对离子发生电化学交换；但反复进行电化学氧化还原后则趋于平衡，表现出部分大阴离子和部分小阴离子掺杂的特性。

到目前为止，大部分导电高分子驱动器件具有两层或三层结构。在两层结构的驱动器件中，一层是能够产生电化学机械形变的导电高分子层；另一层是不能产生形变的惰性层[96]。两层材料形变的差异使复合材料在电化学氧化还原过程中能像肌肉一样收缩与舒展。三层结构的驱动器是通过把两层具有电致变形性的导电聚合物薄膜黏附于无电活性的双面胶的两面[96]。在这些驱动器中，无电活性的惰性薄膜能提高驱动器的机械强度。但这也额外增加了驱动器的质量与体积。最近，Takashima 等[97,98] 报道了由两层掺杂有不同阴离子的聚吡咯膜构

造的双离子电致驱动器。这种驱动器有阴离子驱动（氧化膨胀）和阳离子驱动（氧化收缩）两种离子协同驱动。通过双离子协同驱动，膜的弯曲运动能力被大大提高。但导电聚合物的机械强度较低，而且在氧化还原过程中，离子和溶剂分子的反复迁入和迁出聚合物膜，可使膜的形态改变成多孔膜，从而使驱动器的机械强度进一步降低。为了改善驱动器的性能，Shi 等在两层聚吡咯膜间夹了一层高强度聚噻吩膜[99]，从而大大提高了驱动器的驱动强度。另外，导电高分子膜在去掺杂态时处于绝缘状态，使掺杂离子和溶剂分子不能快速地迁入、迁出膜，驱动器的响应速率较小。为了使氧化还原过程中的电荷能有效迁移，金属线圈被组装到导电聚合物制备的细管中以提高能做线性运动的驱动器的响应能力。Shi 等在两层导电高分子膜间蒸镀了一层金纳米粒子，从而研制出了快速响应电化学驱动器件，其弯曲驱动速度提高到原来的 5 倍[100]。

多层驱动器件的缺陷是由于各层的形变量不同在反复形变后层与层之间的作用减弱而发生剥离，从而降低了驱动器件的寿命。具有聚吡咯/金两层结构驱动器的循环寿命一般小于 2000 次。Wang 等利用溶剂挥发技术制备了多孔单层的聚苯胺驱动器件，其寿命被延长到 30 000 次[101]。但是，由于聚苯胺的电导率低，力学性能差，从而使器件的驱动性能不理想。后来，他们用填充导电炭黑的方法部分改善了器件的性能[102]。最近，我们利用微液滴模板技术电化学制备了一面多孔一面紧密的聚吡咯薄膜。基于这一材料的单层膜驱动器，克服了多层膜驱动器在驱动过程中界面分离的缺陷，将驱动器的驱动寿命提高到 20 000 次[103]。同时，由于聚吡咯膜的优异电学性能与力学性能，该驱动器件具有大的形变量和快速电化学响应。图 8 为是该驱动器在发生电化学机械性形变过程中的照片。另外，我们还利用纳米粒子共沉积技术制备了具有质量密度梯度的导电膜；基于该材料的驱动器具有单层结构与长的驱动寿命[104]。现在这个领域的主要研究方向是器件的微型化以及具有各种特殊功能的驱动器件的研制。



图 8　单层聚吡咯膜驱动器在－1V (a) 和＋0.8V [(b) 初始状态；(c) 最终状态] 下电化学形变的照片（参比电极是饱和甘汞电极）[103]

器件的微型化是为了制备微型机械手用于搬运微小物体和在人体内实施特殊操作，如在特定位置打开微小药箱。微型机械手的制作主要是通过微加工技术制备微小电极来实现[9]。例如，在单晶硅片上盖上光刻掩模板，然后蒸镀制备金微

米电极，再在微米电极上电化学生长一层聚吡咯。由于金与硅基底黏附力很差，很容易分离开，而聚吡咯膜与金作用很强，因此最后得到金/聚吡咯双层膜结构。在这一结构中，聚吡咯在氧化还原过程中体积会发生变化，而金不会。因此，此双层膜在氧化还原的过程中就会像人的手掌一样卷曲和张开，实现搬运微小物体的功能。

上面所叙述的驱动器件都是在电解液中进行氧化还原，从而其只有在液体介质中才能发生电化学机械形变，其驱动行为对介质有很强的依赖性。研制能在空气中进行电化学驱动的驱动器件是克服这一缺陷的根本方法。制备空气中驱动的器件一般是用固体聚合物电解质代替液体电解质，即在两层聚合膜之间夹上一层固体电解质膜。固体电解质膜的制备是在聚合物（如聚乙二醇）中添加适当的有机小分子（如碳酸丙内酯）和无机盐；或者在聚合物中混入离子液体，制成聚合物凝胶。用离子液体与聚偏氟乙烯混合形成的电解质具有良好的电化学稳定性，从而改善了器件的性能。但是，电解质和导电高分子膜的相容性很差，层间黏附力弱，器件的寿命很短。改进的方法是将导电高分子生长在固体电解质内部，形成导电高分子与固体电解质的复合电极夹上纯固体电解质的结构[105]。这样就没有明显的层间界面，从而使器件的寿命大大延长。

参 考 文 献

[1] MacDiarmid A G. Synthetic metals: A novel role for organic polymers (Nobel lecture). Angewandte Chemie-International Edition, 2001, 40 (14): 2581～2590

[2] Liu M S, Niu Y H, Luo J D, Chen B Q, Kim T D, Bardecker J, Jen A K Y. Material and interface engineering for highly efficient polymer light emitting diodes. Polymer Reviews, 2006, 46 (1): 7～26

[3] Blom P W M, Vissenberg M. Charge transport in poly (*p*-phenylene vinylene) light-emitting diodes. Materials Science & Engineering R-Reports, 2000, 27 (3～4): 53～94

[4] Argun A A, Aubert P H, Thompson B C, Schwendeman I, Gaupp C L, Hwang J, Pinto N J, Tanner D B, MacDiarmid A G, Reynolds J R. Multicolored electrochromism polymers: Structures and devices. Chemistry of Materials, 2004, 16 (23): 4401～4412

[5] Chen Q, Zhao L, Shi G Q. Memory devices based on organic electric bistable materials. Chinese Science Bulletin, In press

[6] Shi G Q, Xu J K, Fu M X. Raman spectroscopic and electrochemical studies on the doping level changes of polythiophene films during their electrochemical growth processes. Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106 (2): 288～292

[7] Kiebooms R, Aleshin A, Hutchison K, Wudl F. Thermal and electromagnetic behavior of doped poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) films. Journal of Physical Chemistry B, 1997, 101 (51): 11037～11039

[8] Reddinger J L, Reynolds J R. Molecular engineering of pi-conjugated polymers in Radical Polymerisation. Advanced Polymer Science, 1999, 145: 57～122

[9] Jager E W H, Smela E, Inganas O. Microfabricating conjugated polymer actuators. Science, 2000,

290 (5496): 1540～1545

[10] Li H H, Shi G Q, Ye W, Li C, Liang Y Q. Polypyrrole carbon fiber composite film prepared by chemical oxidative polymerization of pyrrole. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 64 (11): 2149～2154

[11] Lu Y Q, Shi G Q, Li C, Liang Y Q. Thin polypyrrole films prepared by chemical oxidative polymerization. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 70 (11): 2169～2172

[12] Kokubo H, Yamamoto T, Kondo H, Akiyama Y, Fujimura I. Purification of head-to-tail-type regioregular poly(3-hexylthiophene), HT-P3HexTh, and investigation of the effects of polymer purity on the performance of organic field-effect transistors. Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers, 2003, 42 (10): 6627～6628

[13] Shi G Q, Jin S, Xue G, Li C. A conducting polymer film stronger than aluminum. Science, 1995, 267 (5200): 994～996

[14] Xu J K, Shi G Q, Qu L T, Zhang J X. Electrosyntheses of high quality polypyrrole films in isopropyl alcohol solution of boron trifluoride diethyl etherate. Synthetic Metals, 2003, 135 (1～3): 221～222

[15] Milne W I, Teo K B K, Amaratunga G A J, Legagneux P, Gangloff L, Schnell J P, Semet V, Binh V T, Groening O. Carbon nanotubes as field emission sources. Journal of Materials Chemistry, 2004, 14 (6): 933～943

[16] Zheng Z J, Yim K H, Saifullah M S M, Welland M E, Friend R H, Kim J S, Huck W T S. Uniaxial alignment of liquid-crystalline conjugated polymers by nanoconfinement. Nano Letters, 2007, 7 (4): 987～992.

[17] Wang J Z, Zheng Z H, Li H W, Huck W T S, Sirringhaus H. Dewetting of conducting polymer inkjet droplets on patterned surfaces. Nature Materials, 2004, 3 (3): 171～176

[18] Nagai H, Segawa H. Energy-storable dye-sensitized solar cell with a polypyrrole electrode. Chemical Communications, 2004, (8): 974～975

[19] Forzani E S, Zhang H Q, Nagahara L A, Amlani I, Tsui R, Tao N J. A conducting polymer nanojunction sensor for glucose detection. Nano Letters, 2004, 4 (9): 1785～1788

[20] Martin C R, Kohli P. The emerging field of nanotube biotechnology. Nature Reviews Drug Discovery, 2003, 2 (1): 29～37

[21] Fu M X, Zhu Y F, Tan R Q, Shi G Q. Aligned polythiophene micro-and nanotubules. Advanced Materials, 2001, 13 (24): 1874～1877

[22] Lu GW, Chen F, Wu XF, Qu LT, Zhang JX, Shi GQ. Micro-and nano-structured conducting polymeric materials. Chinese Science Bulletin, 2005, 50 (16): 1673～1682

[23] Wallace G G, Innis P C. Inherently conducting polymer nanostructures. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2002, 2 (5): 441～451

[24] Malinauskas A, Malinauskiene J, Ramanavicius A. Conducting polymer-based nanostructurized materials: electrochemical aspects. Nanotechnology, 2005, 16 (10): 51～62

[25] Bai H, Shi G Q. Gas sensors based on conducting polymers. Sensors, 2007, 7 (3): 267～307

[26] Lu G W, Qu L T, Shi G Q. Electrochemical fabrication of neuron-type networks based on crystalline oligopyrene nanosheets. Electrochimica Acta, 2005, 51 (2): 340～346

[27] Reemts J, Parisi J, Schlettwein D. Electrochemical growth of gas-sensitive polyaniline thin films

across an insulating gap. Thin Solid Films, 2004, 466 (1～2): 320～325

[28] McGovern S T, Spinks G M, Wallace G G. Micro-humidity sensors based on a processable polyaniline blend. Sensors and Actuators B-Chemical, 2005, 107 (2): 657～665

[29] Cho J H, Yu J B, Kim J S, Sohn S O, Lee D D, Huh J S. Sensing behaviors of polypyrrole sensor under humidity condition. Sensors and Actuators B-Chemical, 2005, 108 (1～2): 389～392

[30] Patil R C, Radhakrishnan S. Conducting polymer based hybrid nano-composites for enhanced corrosion protective coatings. Progress in organic coatings, 2006, 57 (4): 332～336

[31] Silverstein M S, Tai H W, Sergienko A, Lumelsky Y L, Pavlovsky S. PolyHIPE: IPNs, hybrids, nanoscale porosity, silica monoliths and ICP-based sensors. Polymer, 2005, 46 (17): 6682～6694

[32] Prasad G K, Radhakrishnan T P, Kumar D S, Krishna M G. Ammonia sensing characteristics of thin film based on polyelectrolyte templated polyaniline. Sensors and Actuators B-Chemical, 2005, 106 (2): 626～631

[33] Roviello A, Buono A, Carella A, Roviello G, Cassinese A, Barra M, Biasucci M. Regioregular poly[3-(4-alkoxyphenyl) thiophene]s. Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry, 2007, 45 (9): 1758～1770

[34] Penza M, Milella E, Alba M B, Quirini A, Vasanelli L. Selective NH_3 gas sensor based on Langmuir-Blodgett polypyrrole film. Sensors and Actuators B-Chemical, 1997, 40 (2～3): 205～209

[35] Ram M K, Yavuz O, Lahsangah V, Aldissi M. CO gas sensing from ultrathin nano-composite conducting polymer film. Sensors and Actuators B-Chemical, 2005, 106 (2): 750～757

[36] Nohria R, Khillan R K, Su Y, Dikshit R, Lvov Y, Varahramyan K. Humidity sensor based on ultrathin polyaniline film deposited using layer-by-layer nano-assembly. Sensors and Actuators B-Chemical, 2006, 114 (1): 218～222

[37] Agbor N E, Petty M C, Monkman A P. Polyaniline thin-films for gas-sensing. Sensors and Actuators B-Chemical, 1995, 28 (3): 173～179

[38] Stussi E, Cella S, Serra G, Venier G S. Fabrication of conducting polymer patterns for gas sensing by a dry technique. Materials Science & Engineering C-Biomimetic Materials Sensors and Systems, 1996, 4 (1): 27～33

[39] Ruangchuay L, Sirivat A, Schwank J. Selective conductivity response of polypyrrole-based sensor on flammable chemicals. Reactive & Functional Polymers, 2004, 61 (1): 11～22

[40] Sandberg H G O, Backlund T G, Osterbacka R, Jussila S, Makela T, Stubb H. Applications of an all-polymer solution-processed high-performance, transistor. Synthetic Metals, 2005, 155 (3): 662～665

[41] Janata J, Josowicz M. Conducting polymers in electronic chemical sensors. Nature Materials, 2003, 2 (1): 19～24

[42] Li B, Sauve G, Iovu M C, Jeffries-El M, Zhang R, Cooper J, Santhanam S, Schultz L, Revelli J C, Kusne A G, Kowalewski T, Snyder J L, Weiss L E, Fedder G K, McCullough R DLambeth D N. Volatile organic compound detection using nanostructured copolymers. Nano Letters, 2006, 6 (8): 1598～1602

[43] Torsi L, Tanese M C, Cioffi N, Gallazzi M C, Sabbatini L, Zambonin P G, Raos G, Meille S V, Giangregorio M M. Side-chain role in chemically sensing conducting polymer field-effect transistors. Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107 (31): 7589～7594

[44] Chabukswar V V, Pethkar S, Athawale A A. Acrylic acid doped polyaniline as an ammonia sensor. Sensors and Actuators B-Chemical, 2001, 77 (3): 657～663

[45] Brie M, Turcu R, Neamtu C, Pruneanu S. The effect of initial conductivity and doping anions on gas sensitivity of conducting polypyrrole films to NH_3. Sensors and Actuators B-Chemical, 1996, 37 (3):119～122

[46] Hwang B J, Yang J Y, Lin C W. A microscopic gas-sensing model for ethanol sensors based on conductive polymer composites from polypyrrole and poly(ethylene oxide). Journal of the Electrochemical Society, 1999, 146 (3): 1231～1236

[47] Segal E, Tchoudakov R, Narkis M, Siegmann A, Wei Y. Polystyrene/polyaniline nanoblends for sensing of aliphatic alcohols. Sensors and Actuators B-Chemical, 2005, 104 (1): 140～150

[48] Tongpool R, Yoriya S. Kinetics of nitrogen dioxide exposure in lead phthalocyanine sensors. Thin Solid Films, 2005, 477 (1～2): 148～152

[49] Silverstein M S, Tai H W, Sergienko A, Lumelsky Y L, Pavlovsky S. PolyHIPE: IPNs, hybrids, nanoscale porosity, silica monoliths and ICP-based sensors. Polymer, 2005, 46 (17): 6682～6694

[50] Matsuguchi M, Okamoto A, Sakai Y. Effect of humidity on NH_3 gas sensitivity of polyaniline blend films. Sensors and Actuators B-Chemical, 2003, 94 (1): 46～52

[51] Brady S, Lau K T, Megill W, Wallace G G, Diamond D. The development and characterisation of conducting polymeric-based sensing devices. Synthetic Metals, 2005, 154 (1～3): 25～28.

[52] Kim J S, Sohn S O, Huh J S. Fabrication and sensing behavior of PVF2 coated-polyaniline sensor for volatile organic compounds. Sensors and Actuators B-Chemical, 2005, 108 (1～2): 409～413

[53] Densakulprasert N, Wannatong L, Chotpattananont D, Hiamtup P, Sirivat A, Schwank J. Electrical conductivity of polyaniline/zeolite composites and synergetic interaction with CO. Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology, 2005, 117 (3):276～282

[54] Watcharaphalakorn S, Ruangchuay L, Chotpattahanont D, Sirivat A, Schwank J. Polyaniline/polyimide blends as gas sensors and electrical conductivity response to CO-N_2 mixtures. Polymer International, 2005, 54 (8): 1126～1133

[55] Unde S, Ganu J, Radhakrishnan S. Conducting polymer-based chemical sensor: Characteristics and evaluation of polyaniline composite films. Advanced Materials for Optics and Electronics, 1996, 6 (3):151～157

[56] Ahuja T, Mir I A, Kumar D, Rajesh. Biomolecular immobilization on conducting polymers for biosensing applications. Biomaterials, 2007, 28 (5): 791～805

[57] Vidal J C, Garcia-Ruiz E, Castillo J R. Recent advances in electropolymerized conducting polymers in amperometric biosensors. Microchimica Acta, 2003, 143 (2～3): 93～111

[58] Parthasarathy R V, Martin C R. Synthesis of polymeric microcapsule arrays and their use for enzyme immobilization. Nature, 1994, 369 (6478): 298～301

[59] Cil M, Boyukbayram AE, Kiralp S, Toppare L, Yagci Y. Various applications of immobilized glucose oxidase and polyphenol oxidase in a conducting polymer matrix. International Journal of Biological Macromolecules, 2007, 41 (1): 49～55.

[60] Rajesh, Takashima W, Kaneto K. Amperometric phenol biosensor based on covalent immobilization of tyrosinase onto an electrochemically prepared novel copolymer poly (*N*-3-aminopropyl pyrrole-co-pyrrole) film. Sensors and Actuators B-Chemical, 2004, 102 (2): 271～277

[61] Bartlett P N, Cooper J M. A Review of the Immobilization of Enzymes in Electropolymerized Films. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1993, 362 (1～2): 1～12

[62] Garnier F, Youssoufi H K, Srivastava P, Yassar A. Enzyme recognition by polypyrrole functionalized with bioactive peptides. Journal of the American Chemical Society, 1994, 116 (19): 8813～8814

[63] KorriYoussoufi H, Garnier F, Srivastava P, Godillot P, Yassar A. Toward bioelectronics: specific DNA recognition based on an oligonucleotide-functionalized polypyrrole. Journal of the American Chemical Society, 1997, 119 (31): 7388～7389

[64] Thompson L A, Kowalik J, Josowicz M, Janata J. Label-free DNA hybridization probe based on a conducting polymer. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125 (2): 324～325

[65] Wang J, Jiang M, Fortes A, Mukherjee B. New label-free DNA recognition based on doping nucleic-acid probes within conducting polymer films. Analytica Chimica Acta, 1999, 402 (1～2): 7～12

[66] Wang J, Jiang M, Mukherjee B. Flow detection of nucleic acids at a conducting polymer-modified electrode. Analytical Chemistry, 1999, 71 (18): 4095～4099

[67] Okada S, Peng S, Spevak W, Charych D. Color and chromism of polydiacetylene vesicles. Accounts of Chemical Research, 1998, 31 (5): 229～239

[68] Ma Z F, Li J R, Liu M H, Cao J, Zou Z Y, Tu J, Jiang L. Colorimetric detection of Escherichia coli by polydiacetylene vesicles functionalized with glycolipid. Journal of the American Chemical Society, 1998, 120 (48): 12678～12679

[69] Ho H A, Boissinot M, Bergeron M G, Corbeil G, Dore K, Boudreau D, Leclerc M. Colorimetric and fluorometric detection of nucleic acids using cationic polythiophene derivatives. Angewandte Chemie-International Edition, 2002, 41 (9): 1548～1551

[70] Gaylord B S, Heeger A J, Bazan G C. DNA detection using water-soluble conjugated polymers and peptide nucleic acid probes. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2002, 99 (17): 10954～10957

[71] Gaylord B S, Heeger A J, Bazan G C. DNA hybridization detection with water-soluble conjugated polymers and chromophore-labeled single-stranded DNA. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125 (4): 896～900

[72] Wang S, Gaylord B S, Bazan G C. Fluorescein provides a resonance gate for FRET from conjugated polymers to DNA intercalated dyes. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126 (17): 5446～5451

[73] Gunes S, Neugebauer H, Sariciftci N S. Conjugated polymer-based organic solar cells. Chemical Reviews, 2007, 107 (4), 1324～1338

[74] Rostalski J, Meissner D. Monochromatic versus solar efficiencies of organic solar cells. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2000, 61 (1): 87～95

[75] Arias A C, MacKenzie J D, Stevenson R, Halls J J M, Inbasekaran M, Woo E P, Richards D, Friend R H. Photovoltaic performance and morphology of polyfluorene blends: A combined microscopic and photovoltaic investigation. Macromolecules, 2001, 34 (17): 6005～6013

[76] Gadisa A, Svensson M, Andersson M R, Inganas O. Correlation between oxidation potential and open-circuit voltage of composite solar cells based on blends of polythiophenes/fullerene derivative. Applied Physics Letters, 2004, 84 (9): 1609～1611

[77] van Duren J K J, Yang X N, Loos J, Bulle-Lieuwma C W T, Sieval A B, Hummelen J C, Janssen R A J. Relating the morphology of poly(*p*-phenylene vinylene)/methanofullerene blends to solar-cell performance. Advanced Functional Materials, 2004, 14 (5): 425～434

[78] Riedel I, Dyakonov V. Influence of electronic transport properties of polymer-fullerene blends on the performance of bulk heterojunction photovoltaic devices. Physica Status Solidi a-Applied Research, 2004, 201 (6): 1332～1341

[79] Maennig B, Drechsel J, Gebeyehu D, Simon P, Kozlowski F, Werner A, Li F, Grundmann S, Sonntag S, Koch M, Leo K, Pfeiffer M, Hoppe H, Meissner D, Sariciftci N S, Riedel I, Dyakonov VParisi J. Organic p-i-n solar cells. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2004, 79 (1): 1～14

[80] Hou J H, Tan Z A, Yan Y, He Y J, Yang C H, Li Y F. Synthesis and photovoltaic properties of two-dimensional conjugated polythiophenes with bi(thienylenevinylene) side chains. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128 (14): 4911～4916

[81] Shi C J, Yao Y, Yang Y, Pei Q B. Regioregular copolymers of 3-alkoxythiophene and their photovoltaic application. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128 (27): 8980～8986

[82] Egbe D A M, Kietzke T, Carbonnier B, Muhlbacher D, Horhold H H, Neher D, Pakula T. Synthesis, characterization, and photophysical, electrochemical, electroluminescent, and photovoltaic properties of yne-containing CN-PPVs. Macromolecules, 2004, 37 (24): 8863～8873

[83] Wienk M M, Kroon J M, Verhees W J H, Knol J, Hummelen J C, van Hal P A, Janssen R A J. Efficient methano [70]fullerene/MDMO-PPV bulk heterojunction photovoltaic cells. Angewandte Chemie-International Edition, 2003, 42 (29): 3371～3375

[84] Schmidt-Mende L, Fechtenkotter A, Mullen K, Moons E, Friend R H, MacKenzie J D. Self-organized discotic liquid crystals for high-efficiency organic photovoltaics. Science, 2001, 293 (5532): 1119～1122

[85] Fan B, Wang P, Wang L D, Shi G Q. Polythiophene/fullerene bulk heterojunction solar cell fabricated via electrochemical co-deposition. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2006, 90 (20): 3547～3556

[86] Zhao L, Chen Q, Li C, Shi G Q. Electrochemical fabrication of p-poly(3-methylthiophene)/n-silicon solar cells. Solar Energy Materials and Solar Cells. In Press

[87] Shaheen S E, Brabec C J, Sariciftci N S, Padinger F, Fromherz T, Hummelen J C. 2.5% efficient organic plastic solar cells. Applied Physics Letters, 2001, 78 (6): 841～843

[88] Pivrikas A, Juska G, Mozer A J, Scharber M, Arlauskas K, Sariciftci N S, Stubb H, Osterbacka R. Bimolecular recombination coefficient as a sensitive testing parameter for low-mobility solar-cell materials. Physical Review Letters, 2005, 94 (17): Article No. 176806

[89] Chirvase D, Chiguvare Z, Knipper M, Parisi J, Dyakonov V, Hummelen J C. Temperature dependent characteristics of poly(3-hexylthiophene)-fullerene based heterojunction organic solar cells. Journal of Applied Physics, 2003, 93 (6): 3376～3383

[90] Kim J Y, Kim S H, Lee H H, Lee K, Ma W L, Gong X, Heeger A J. New architecture for high-efficiency polymer photovoltaic cells using solution-based titanium oxide as an optical spacer. Advanced Materials, 2006, 18 (5): 572～576

[91] Sirringhaus H, Tessler N, Friend R H. Integrated optoelectronic devices based on conjugated poly-

mers. Science, 1998, 280 (5370): 1741～1744

[92] Kim Y, Cook S, Tuladhar S M, Choulis S A, Nelson J, Durrant J R, Bradley D D C, Giles M, McCulloch I, Ha C SRee M. A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene: fullerene solar cells. Nature Materials, 2006, 5 (3): 197～203

[93] Greenham N C, Peng X G, Alivisatos A P. Charge separation and transport in conjugated-polymer/semiconductor-nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity. Physical Review B, 1996, 54 (24): 17628～17637

[94] Wang S B, Li C, Chen F, Shi G Q. Layer-by-layer deposited multilayer films of water soluble polythiophene derivative and gold nanoparticles exhibiting photoresponsive properties. Nanotechnology, 2007, 18 (18): Article No. 185707

[95] Smela E. Conjugated polymer actuators for biomedical applications. Advanced Materials, 2003, 15 (6): 481～494

[96] Otero T F, Sansinena J M. Soft and wet conducting polymers for artificial muscles. Advanced Materials, 1998, 10 (6), 491～493

[97] Takashima W, Pandey S S, Kaneto K. Bi-ionic actuator by polypyrrole films. Synthetic Metals, 2003, 135 (1～3): 61～62

[98] Takashima W, Pandey S S, Kaneto K. Investigation of bi-ionic contribution for the enhancement of bending actuation in polypyrrole film. Sensors and Actuators B-Chemical, 2003, 89 (1～2): 48～52

[99] Han G Y, Shi G Q. Conducting polymer electrochemical actuator made of high-strength three-layered composite films of polythiophene and polypyrrole. Sensors and Actuators B-Chemical, 2004, 99 (2～3): 525～531

[100] Han G Y, Shi G Q. High-response tri-layer electrochemical actuators based on conducting polymer films. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004, 569 (2): 169～174

[101] Sansinena J M, Gao J B, Wang H L. High-performance, monolithic polyaniline electrochemical actuators. Advanced Functional Materials, 2003, 13 (9): 703～709

[102] Li W G, Johnson C L, Wang H L. Preparation and characterization of monolithic polyaniline-graphite composite actuators. Polymer, 2004, 45 (14): 4769～4775

[103] Han G Y, Shi G Q. Electrochemical actuator based on single-layer polypyrrole film. Sensors and Actuators B-Chemical, 2006, 113 (1): 259～264

[104] He X M, Shi G Q. Electrochemical actuator based on monolithic polypyrrole-TiO_2 nanoparticle composite film. Sensors and Actuators B-Chemical, 2006, 115 (1): 488～493

[105] Vidal F, Plesse C, Teyssie D, Chevrot C. Long-life air working conducting semi-IPN/ionic liquid based actuator. Synthetic Metals, 2004, 142 (1～3): 287～291

白光高分子材料与器件研究进展

郭　鑫　王利祥

（中国科学院长春应用化学研究所　高分子物理与化学国家重点实验室　长春　130022）

1. 引　　言

自 1987 年美国柯达公司报道第一个有机电致发光器件和 1990 年英国剑桥大学报道第一个高分子电致发光器件以来[1,2]，有机/高分子发光显示技术成为信息领域正在崛起的新兴显示技术，被认为是继彩色液晶（TFT-LCD）之后的核心显示技术，作为低端应用将集中在手机、个人数据处理器、汽车仪表盘等小尺寸彩色显示上，作为高端应用将体现在电视机、广告牌等大屏幕彩色显示上，并已发展成为高分子科学、材料科学和信息科学交叉领域国际前沿的重大研究方向和各国高技术竞争的焦点。

由于高分子发光显示器件（PLED）具有工艺简单、成本低廉、易于实现大屏幕显示和柔性显示等突出特点受到了科学界的广泛关注和产业界的竞相投入。目前，红色、绿色、蓝色（三基色）高分子发光材料已经基本达到实用化的要求；相比之下，白光高分子材料与器件的各项性能指标，包括效率、寿命、色坐标等，离实用化还有很大的差距，而白光高分子器件在背景光源、照明光源、全色显示等方面却具有非常广阔的应用前景，特别是国际上半导体照明光源计划的提出掀起了世界各国竞相开发白光高分子材料与器件的热潮，使白光高分子材料与器件成为国际科学与技术前沿的重大研究方向。此外，从应用的角度来考虑，与平板显示技术应用相比，高分子发光材料在白光器件和白光光源方面的应用更能突出高分子加工工艺简单、具有潜在价格竞争优势等特点，无疑它具有商业驱动力[3,4]。

通常，单一高分子发光材料的发射谱带较窄（一般小于 100nm），主要发射红色、绿色、蓝色三基色，不能实现覆盖整个可见光谱的宽谱带发射。因此，白光高分子器件的组装主要采取物理共混方法予以实施，即通过“蓝光和橙光二原色合成白光”和“红绿蓝三基色合成白光”的构建方式物理共混实现白光发射。材料体系主要包括：①有机发光染料/高分子共混体系（两种或三种有机发光染料与高分子惰性基体材料共混）；②高分子/高分子共混体系（两种或三种高分子发光材料直接共混）。

围绕提高发光效率，改善白光色纯度和光谱稳定性等相关主题，本章简要介绍白光高分子材料的研究进展及其实现白光发射的各种实施途径，主要包括共混型高分子白光器件、多层结构高分子白光器件、单一高分子白光材料与器件等内容。

2. 共混型高分子白光器件

共混型高分子白光器件是组装高分子白光器件的最简单方法，主要是在高分子主体材料中掺杂两种或两种以上发射不同颜色的有机/高分子发光材料，通过合理控制掺杂浓度和各组分之间的能量转移，可以实现白光发射。该方法易于实施，可获得较高的发光效率，但由于不同有机/高分子发光材料之间存在潜在的相分离问题，各组分的寿命和稳定性也不相同，这将直接影响白光器件的光谱稳定性和工作寿命。

共混型高分子白光器件主要有两种：高分子和有机小分子共混；高分子和高分子共混。此外，掺杂剂分子既可以是荧光材料也可以是磷光材料，因此可以形成共混型荧光高分子白光器件和共混型磷光高分子白光器件。

2.1　共混型荧光高分子白光器件

由于有机小分子荧光材料来源广泛，共混工艺易于实施，因而共混型荧光高分子白光器件是最早报道的白光器件。1994 年，Kido 等将三种有机小分子发光材料 TPB（蓝光，1）、Coumarin 6（绿光，2）、DCM1（橙光，3）分散在具有空穴传输性质的高分子主体材料 PVK 中，以 TAZ 和 Alq_3 作为双层电子传输层（图 1），获得了亮度为 3400 cd/m^2、效率为 0.83 lm/W 的白光器件[5]。后来，他们将电子传输材料换为 PBD 并掺杂于 PVK 中，在掺杂上述三种荧光染料的同时再混入红光染料 Nile Red（4）制备单层器件，通过调节发光层中有机小分子发光材料的含量得到白光发射，该器件的最大亮度达到当时白光高分子器件的最大值 4100 cd/m^2[6]。

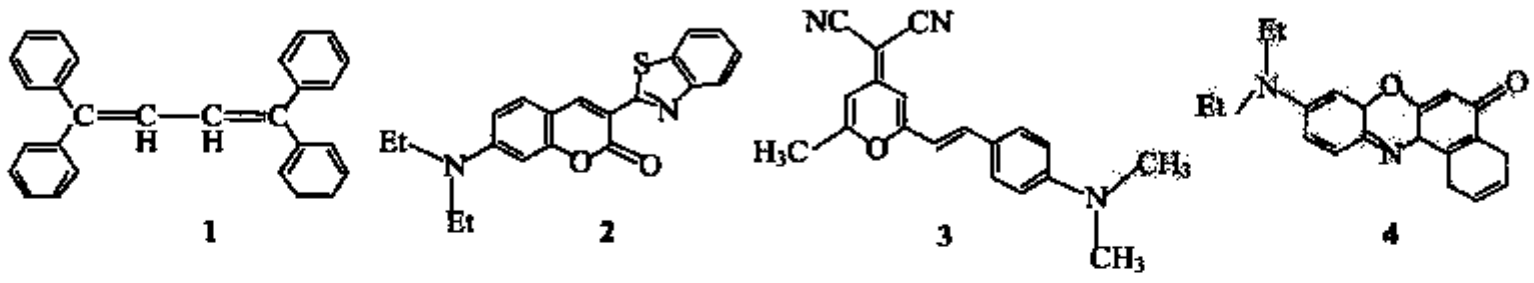


图 1　有机小分子/高分子共混型白光器件及材料的分子结构

经典蓝光材料聚芴（PFO）是最常用的高分子主体材料，许多研究小组将有机小分子荧光染料与聚芴共混制备白光器件。Jen 小组将一种绿光小分子 **5** 和一种红光小分子 **6** 混入到聚芴衍生物 **7** 中（图 2），通过调节掺杂剂含量得到白光发射。当器件驱动电压从 6 V 增加到 12 V 时，电致发光光谱的色坐标在（0.36，0.37）～（0.34，0.34）的范围内，最大外量子效率为 0.82%，最大亮度为 12 900 cd/m^2[7]。Yang 小组将橙光有机小分子 TBH（**8**）混入到蓝光聚芴中，通过控制能量转移程度得到了白光发射，该器件的电流效率为 3.55 cd/A，功率效率为 1.6 lm/W，最大亮度超过 20 000 cd/m^2[8]。最近，他们将高效橙光染料 rubrene（**9**）掺杂到蓝光聚芴中作为发光层，同时在发光层中掺入电子传输材料 PBD 制备器件，实现了效率高达 17.9 cd/A 和 16.3 lm/W 的白光输出[9]。Higgins[10]和 Kamata 等[11]的小组也利用有机小分子荧光染料和高分子共混的办法制备了白光器件。

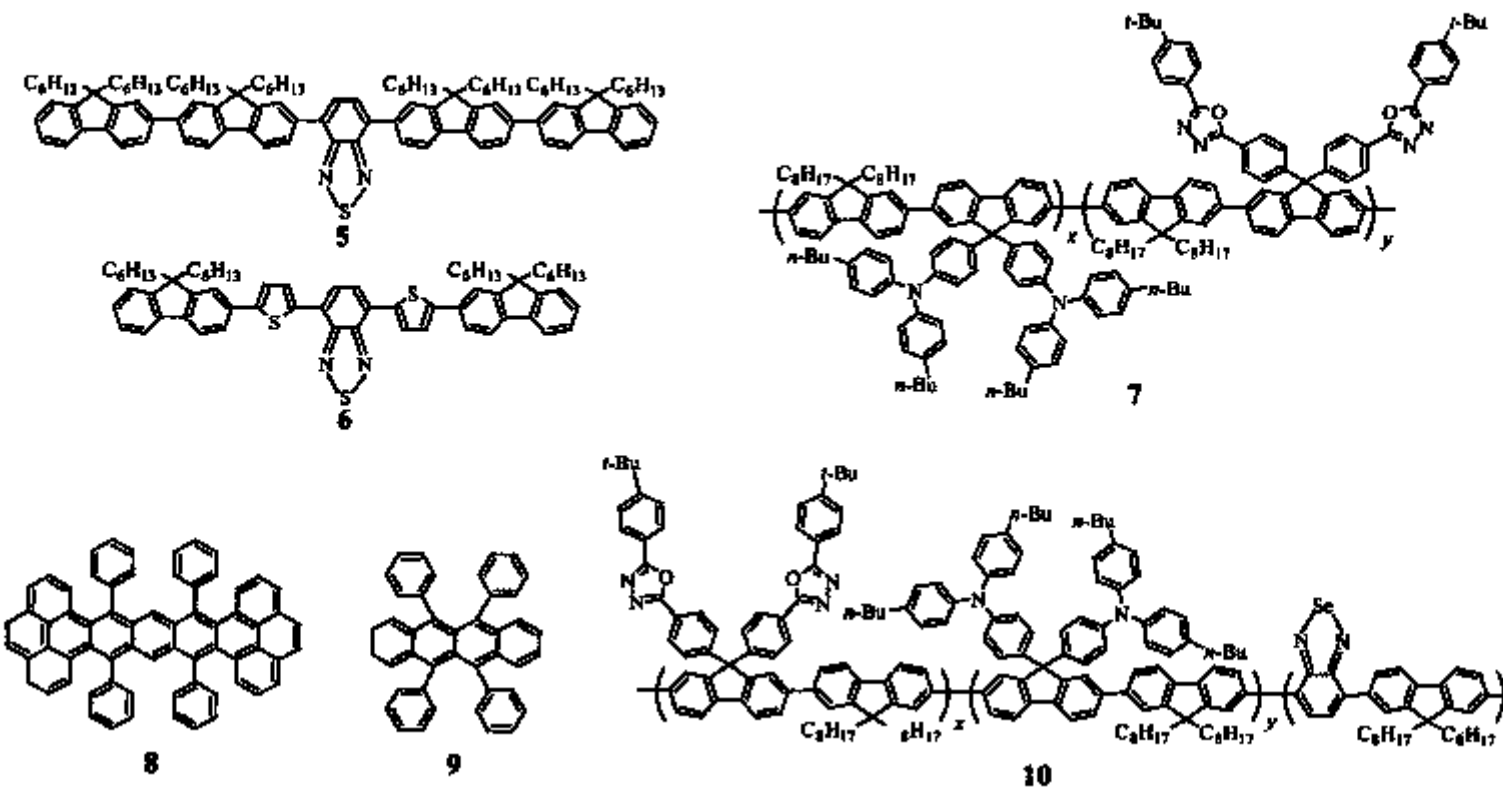


图 2　共混型高分子白光器件材料的分子结构

另一种实现荧光高分子白光发射的方法是高分子与高分子共混，特别是蓝光高分子与橙光或红光高分子共混。Granström 等[12]和 Berggren[13]等将几种不同发光颜色的聚噻吩衍生物进行共混，研究发现，由于不同组分之间产生的相分离现象使不同相的高分子形成了多个微发光二极管，这些微发光二极管同时发光得到近白光发射。Shu 等将苯并硒二唑单元引入聚芴衍生物主链合成了一种橙光高分子 **10**，然后再将其与聚芴共混得到白光发射，色坐标为（0.32，0.33），并且其随电压增加变化不大，最大效率为 4.08 cd/A[14]。Yang 小组将两种经典的发光高分子 PFO 和 MEH-PPV 进行共混，得到了白光发射，用 Cs_2CO_3 对器件中

的发光层和阴极的界面进行修饰后，发光效率得到提高，最大功率效率达到 16 lm/W，外量子效率达 6%[15]。此外，李永舫[16,17]、Leising [18]和 Karasz[19]等小组也报道了将几种不同发光颜色的高分子进行共混实现白光输出的研究成果。

2.2　共混型磷光高分子白光器件

近年来，以金属配合物磷光材料为掺杂剂、宽禁带高分子作主体材料的白光器件引起了广泛的研究兴趣。这种方法结合了磷光材料的高效率和高分子材料的良好加工性能，具有潜在的发展前景。

Gong 等将橙红光铱配合物磷光材料 $Ir(HFP)_3$（**11**）掺杂到蓝光聚芴（**12**）和含芴酮单元的绿光聚芴（**13**）中，作为发光层制备器件，获得了电流效率为 3 cd/A、CIE 坐标为（0.329，0.321）的白光发射[21]。通过引入水溶性或醇溶性材料（**14**，**15**）作为电子传输层和空穴传输层制备多层结构器件（图 3），将电流效率提高到 10.4 cd/A，色坐标为（0.328，0.334），色温为 6400 K，显色指数为 92[22]。

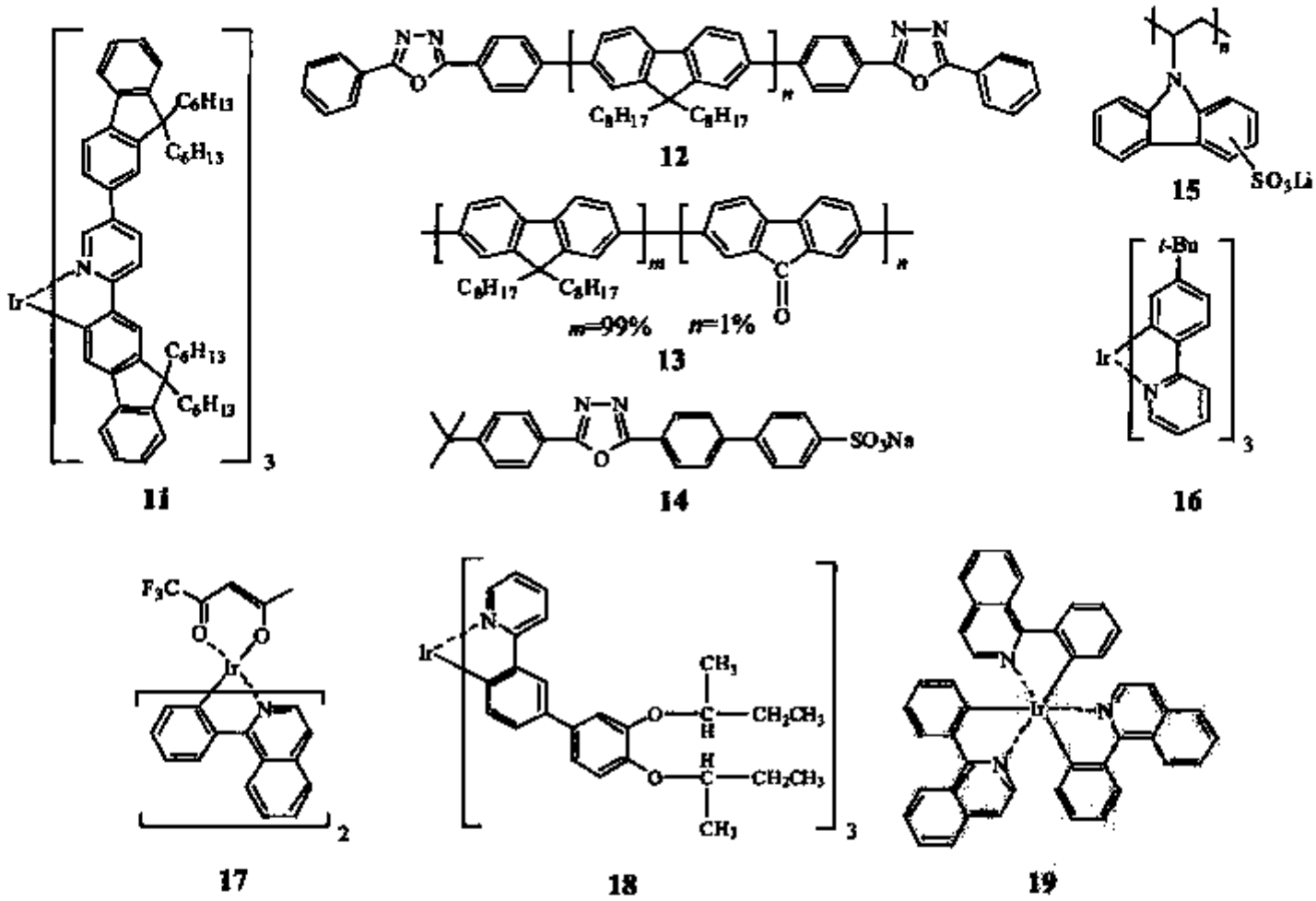


图 3　共混型磷光高分子白光器件组装材料的分子结构

曹镛等在蓝光聚芴中同时掺入绿光铱配合物 **16** 和红光铱配合物 **17**，得到了白光器件，其电致发光效率达到 9 cd/A，5.5 lm/W，色坐标接近（0.33，0.33）[23]。Kim 等也将绿光铱配合物 **18** 和红光铱配合物 **19** 掺杂到蓝光聚芴中，

同时引入 PVK 增加相容性，制备了白光器件，PVK 的引入改善了相容性和蓝光高分子主体向金属配合物的能量转移，提高了器件效率和光谱稳定性，电流效率达到 12.1 cd/A，并且色坐标几乎没有电压依赖性[24]。

此外，还有许多共混型磷光高分子白光器件方面的工作，如橙光铱配合物作掺杂剂[25]、三基色铱配合物作掺杂剂[26]、锇配合物作掺杂剂[27]，将蓝色磷光高分子和红色磷光高分子进行共混制备器件[28]，研究主体材料对溶液加工型单发光层白光器件的影响[29,30]，均得到白光输出，并有较高的器件效率。

3. 多层结构高分子白光器件

多层器件结构无疑是组装高分子白光器件的重要途径，因为其可以将实现白光发射的发光组分组装在不同发光层而非物理共混在单一发光层，克服了共混型高分子白光器件存在的光谱稳定性较差等瓶颈问题。但由于高分子发光器件采用溶液加工工艺成膜，一般很难制备多层结构的发光器件，因为在旋涂第二层时，溶剂会溶解或破坏已经成膜的第一层发光层，导致两层界面模糊。研究发现，通过优化溶液加工条件，选择合适的旋涂溶剂，仍然可以制备出具有多层结构的高分子白光器件，并实现了较高的效率。

曹镛小组通过选择合适的旋涂溶剂，制备了如图 4 所示的多发光层结构器

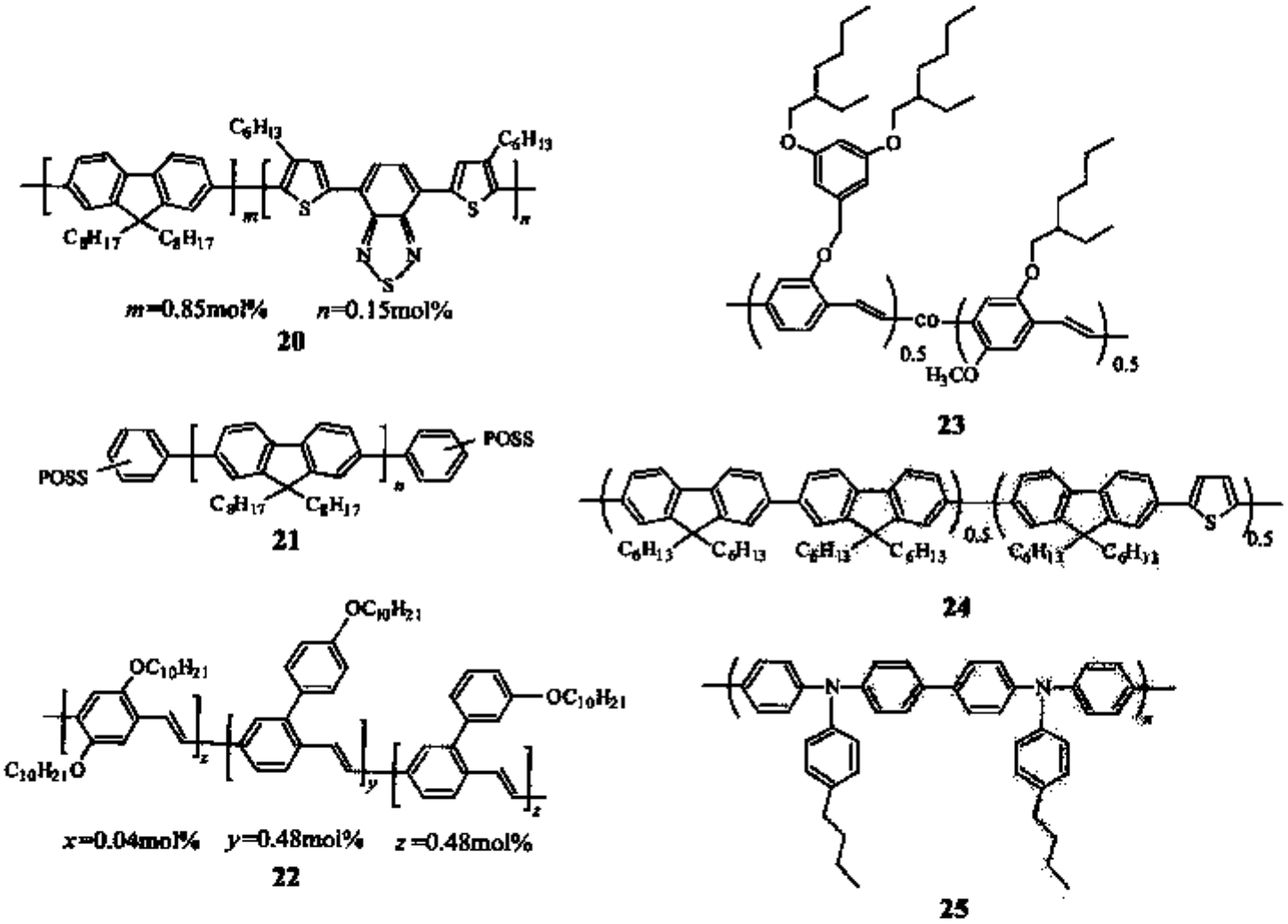


图 4 多层结构高分子白光器件及材料的分子结构

件。发光层的第一层（blend 1）是 PVK 和 **20** [3%（质量分数）] 的混合物，第二层（blend 2）为 **21** 和 **22** [1%（质量分数）] 的混合物。由于 PVK 在非极性溶剂（如甲苯）中溶解性很差，以甲苯为溶剂旋涂第二层时，不会溶解第一层。由于两个发光层材料的能级相匹配，能够将正、负载流子限制在两个发光层的界面处，避免载流子在靠近电极处复合而发生激子在电极上的猝灭，提高了电致发光效率。该器件在 200 cd/m^2 的亮度下色坐标为（0.35，0.35），最大电流效率为 4.4 cd/A，最大亮度为 6300 cd/m^2[31]。

李永舫小组将红光高分子 **23** 和蓝光聚芴（PFO）置于一层，将绿光高分子 **24** 置于另一层，避免了三种颜色高分子材料在同一层时的能量转移过程，同时混入载流子传输材料 **25** 和电子阻挡材料 PVK 之后获得了 4.4 cd/A，4420 cd/m^2 的白光输出[32]。Meng 等制备了结构为 ITO/PEDOT/2%（质量分数）MEH-PPV：PF/PF/Ca/Al 的多层结构白光器件，电致发光光谱表现为 PFO 的蓝光和 MEH-PPV 的橙光混合得到的白光，器件的电流效率为 1.6 cd/A，最大亮度为 3000 cd/m^2[33]。

4. 单一高分子白光材料与器件

实现单一高分子材料白光发射主要有两条途径：一条是利用蓝光高分子发射蓝光组分和其自身形成的激基复合物或激基缔合物发射橙红光组分，复合得到白光发射，即通过能够在电场作用下形成激基复合物或缔合物的特殊结构蓝光高分子实现白光发射；另一条是将“蓝光和橙光二原色合成白光”和“红绿蓝三基色合成白光”的色度学原理应用到白光高分子材料的分子设计和化学合成中，构造具有两个（双色白光）和三个（三色白光）发光中心的单一高分子，通过部分能量转移和电荷限制使其每个发光中心独立发射，形成单一高分子的宽谱带发射（半峰宽 200nm 以上）。

到目前为止，采用“蓝光＋激基复合物/缔合物”实现白光发射，分别在四个具有特殊结构的有机小分子上予以现象学报道，如化合物 **26** ～**29**[34～37]（图 5），尚未形成系列的研究成果和深入的拓展体系。在高分子方面也仅出现几个特例报道，不仅不具有普适性，而且效率较低和光谱稳定性较差。例如，Chow 等报道了一种蓝光高分子材料 **30**，经过热处理后发生聚集，并产生一个新的黄光发射峰，使该高分子的发光颜色为白色[38]；Fréchet 等将铱的配合物接到聚乙烯的侧链上，同时引入电子传输单元和空穴传输单元合成了高分子 **31**，得到了光谱很宽的近白光发射[39]；Chen 等报道了电致发光光谱很宽的单层白光器件，其光谱包含高分子 **32** 自身的蓝绿光峰和在电激发下形成的 electromer 的红光峰[40]；Kim 等也报道了这种类型的白光单一高分子[41,42]。由于激基复合物或激

基缔合物的形成会降低激子的辐射衰减概率，因此利用该方法得到的白光高分子器件一般电致发光效率较低，并且光谱稳定性较差。

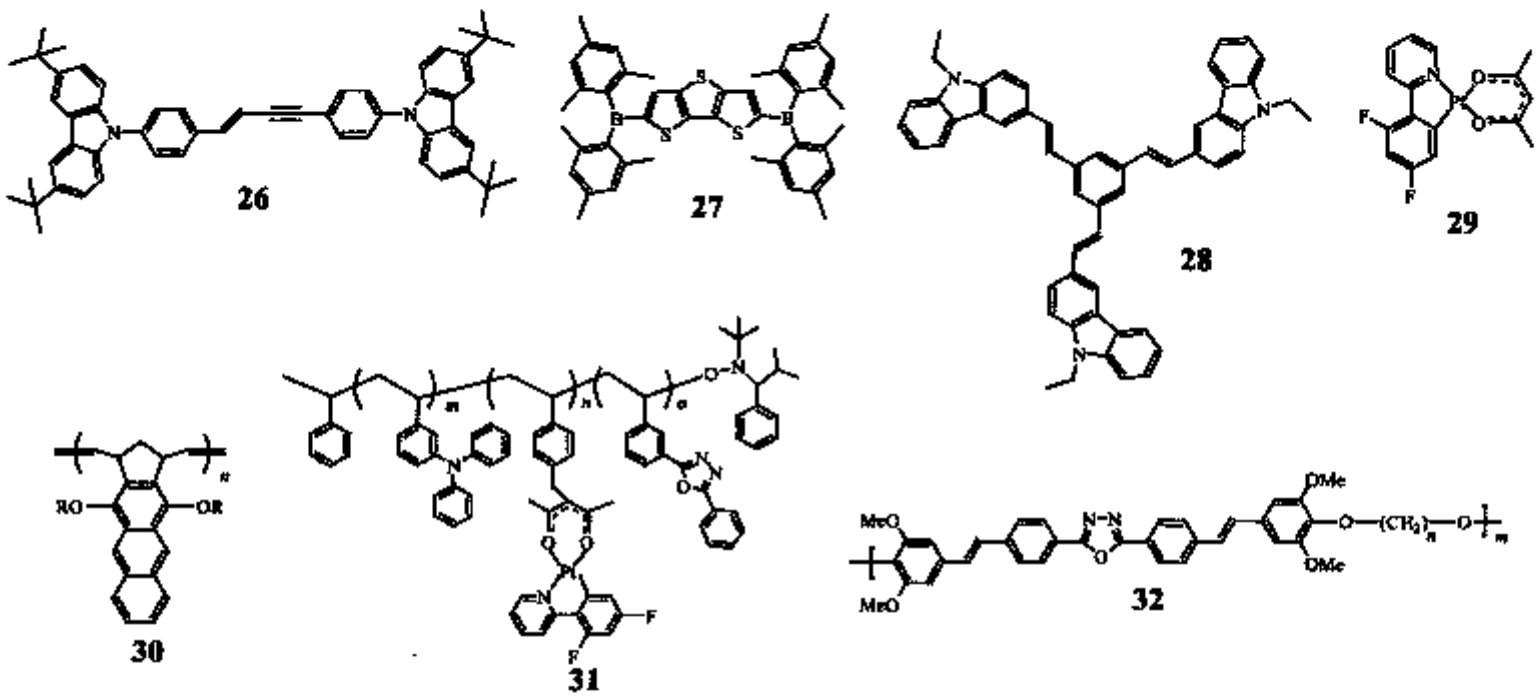


图 5　具有激基复合物/缔合物特征的单一白光有机小分子和高分子

2004 年，作者的研究小组在国际上率先提出了“通过部分能量转移和电荷限制实现单一高分子发射白光”的学术思想，其构造原理如图 6 所示，并在“单一高分子双色白光体系”和“单一高分子三色白光体系”两个主题上取得突破性研究进展，为发展白光高分子材料体系开辟出新方向。这一新概念和新思路的提出不仅解决了长期困扰高分子白光器件因相分离而引起的发光光谱稳定性较差的难题，获得了白光高分子单层器件发光效率的国际最好结果，而且其快速成为白光高分子材料与器件领域的研究亮点和热点，引起了广泛的关注。

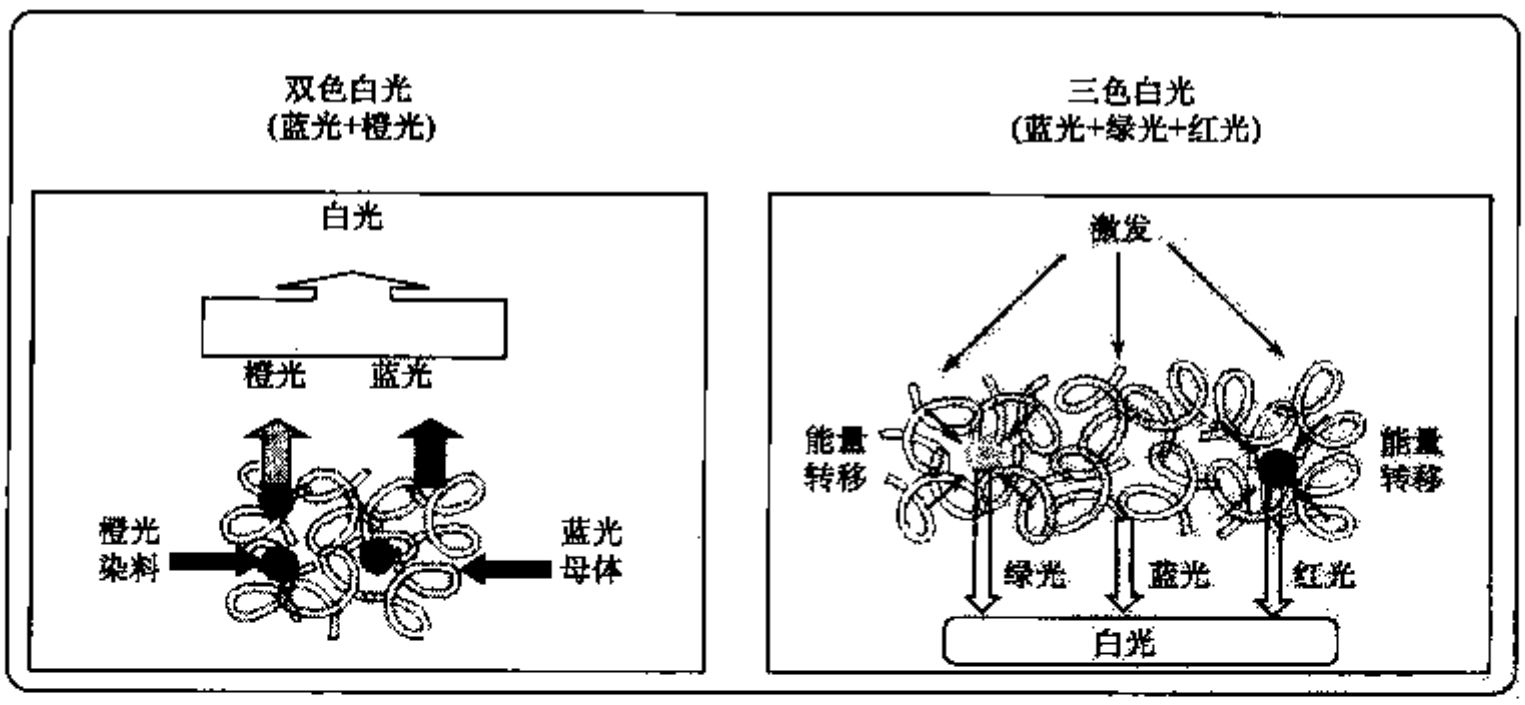


图 6　具有部分能量转移特性和电荷限制特征的单一高分子白光材料的构造示意图

我们通过在蓝光高分子主链中用共聚合的方式引入微量的橙光掺杂剂单元，有效控制蓝光高分子主链向橙光掺杂剂单元的不完全能量转移并将电荷限制在橙光单元组分，使二者同时发光从而得到了白光发射，发展了第一个具有部分能量转移特性和电荷限制特征的单一白光高分子 **33**，如图 7 所示，其色坐标为（0.25，0.35），电流效率为 5.3 cd/A[43]。在高分子 **33** 中掺杂一种红光的三线态铱配合物，使其发光峰加宽覆盖整个可见光区域，在保持相当效率的同时，显色指数达到 92[44]。鉴于不同组分发光波长、发光效率和键合方式是影响单一高分子白光发射性能的主要因素，我们分别考察了蓝光和橙光组分发光波长及发光效率和主链连接与侧链连接方式对白光效率和色纯度的影响规律。例如：通过调节橙光单元的发光波长，使橙光部分和蓝光部分的发光峰位更加匹配，得到了来自高分子 **34** 的纯白光发射，色坐标为（0.32，0.36），电流效率为 3.8 cd/A[45]。通过将橙光单元的萘酰亚胺衍生物换为苯并噻二唑衍生物，提高了橙光部分的荧光量子效率，从而提高了白光单一高分子的电致发光效率。基于白光高分子 **35** 的器件色坐标为（0.35，0.32），电流效率达到 7.3 cd/A[46]。以高分子 **35** 作为发光层，再引入一层侧链带有磷脂基团的聚芴，利用其蓝光发射并可以直接使用铝电极作为阴极，得到了电流效率为 16.9 cd/A，功率效率为 11.1 lm/W 的白光发射[47]。进一步将主链的橙光单元改为以共价键连接的方式引入高分子的侧链，得到具有“掺杂剂/主体材料”特征的白光高分子 **36**，其电流效率提高到 10.7 cd/A[48]。在聚芴的侧链引入一种荧光量子效率更高的萘酰亚胺的浅蓝光染料，聚芴主链的能量会转移至侧链的萘酰亚胺单元，从而将白光高分子的蓝光部分效率提高，这样就进一步提高了这种双色白光高分子的电流效率，基于该高分子

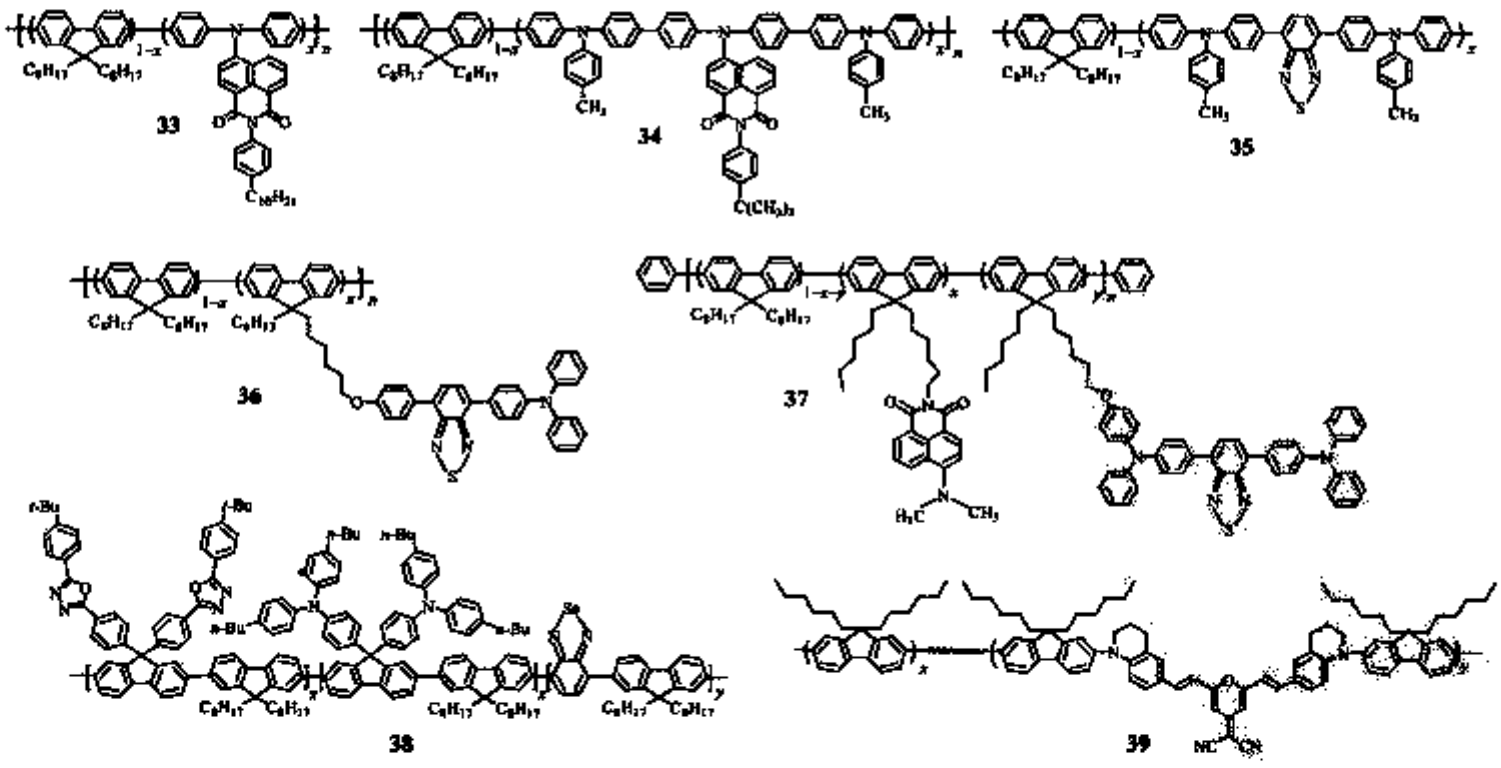
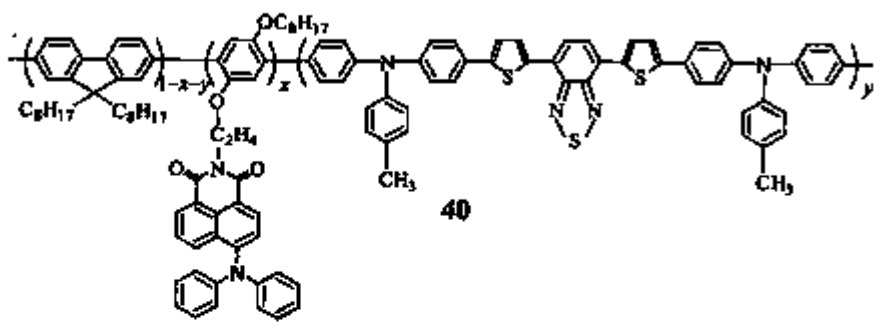


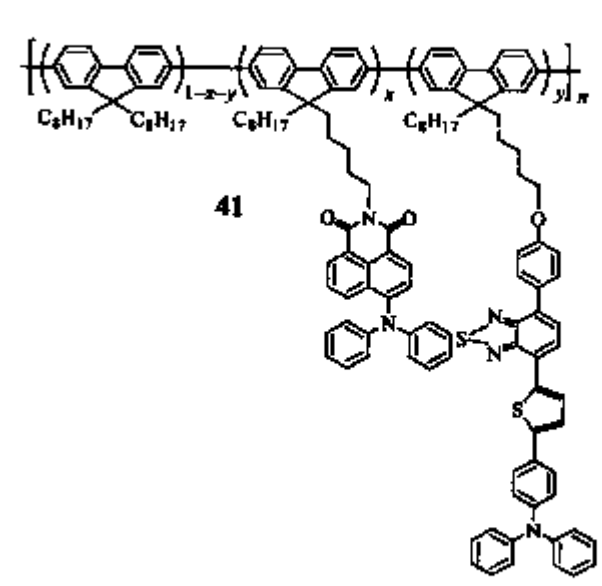
图 7　单线态发光的双色单一白光高分子

37 的电流效率为 12.8 cd/A[49]。Shu 小组[50]和 Shim 小组[51]分别通过在具有双极注入性质的聚芴 **7** 的主链引入苯并硒二唑单元和在聚芴主链引入橙红光的 DCM 单元合成了高分子 **38** 和 **39**，也实现了双色单一高分子白光发射。此外，我们和其他小组也开展了在蓝光高分子中引入橙光铱配合物实现单一磷光双色白光的工作[52,53]。

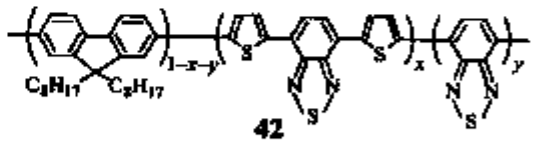
我们还通过在蓝光聚芴的侧链引入绿光单元、主链引入红光单元，开发了能够同时发射红、绿、蓝三基色的白光高分子 **40**，如图 8 所示，其电致发光光谱表现为三个发光峰：蓝光峰（λ_{max}=445 nm）、绿光峰（λ_{max}=515 nm）和红光峰（λ_{max}=630 nm），色坐标为（0.32，0.31），单层器件的电流效率达到 1.59 cd/A[54]。与双色白光的改进方式相同，将绿光单元和红光单元都引入聚芴的侧链以后合成了高分子 **41**，这个三色白光高分子的效率达到了 7.3 cd/A[55]。曹镛小组将苯并噻二唑的绿光和红光衍生物与聚芴共聚得到了单一白光高分子 **42**，实现了 6.2 cd/A 效率，色坐标为（0.35，0.34）[56]；Shu 等将苯并噻二唑的绿光



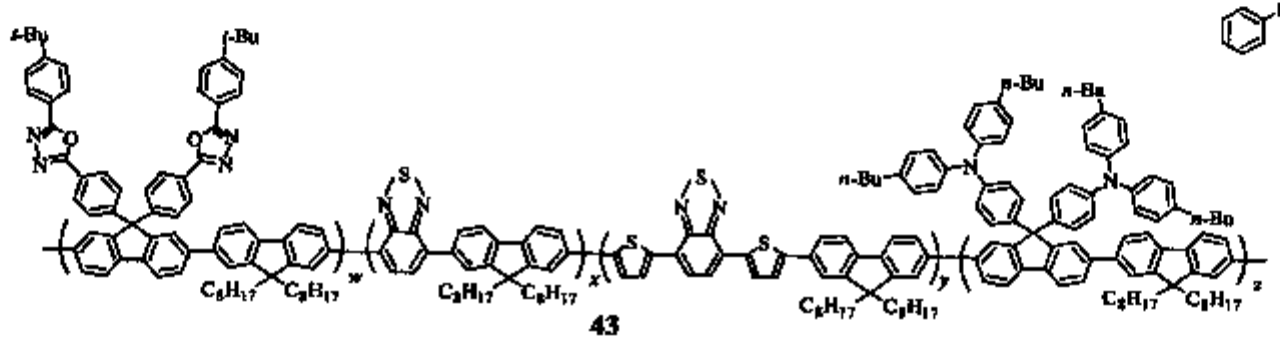
40



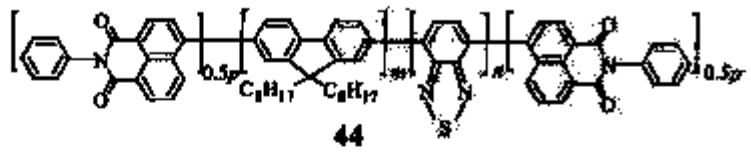
41



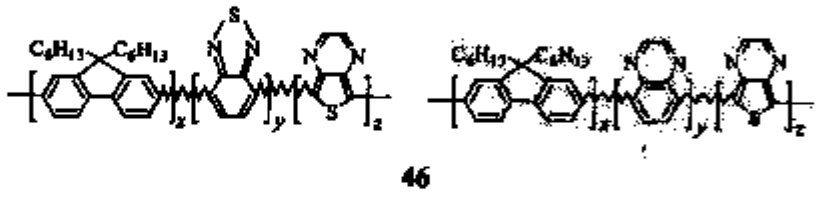
42



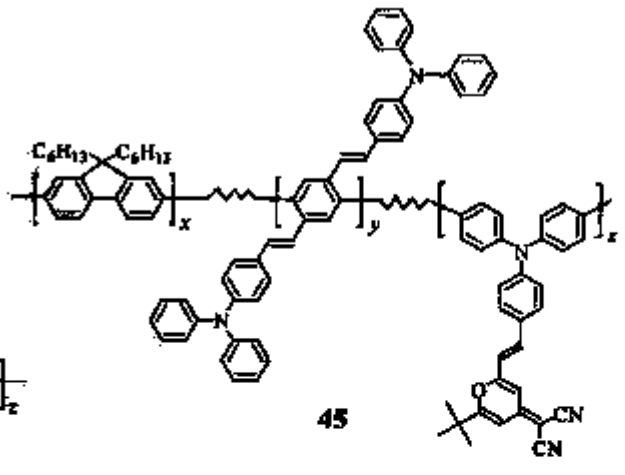
43



44



46



45

图 8　单线态发光的三色单一白光高分子

和红光衍生物与具有双极注入性质的聚芴 7 共聚得到了单一白光高分子 **43**，效率为 4.87 cd/A，色坐标为（0.37，0.36）[57]；Hsu 等采用苯并噻二唑和萘酰亚胺单元对聚芴进行封端（**44**），也得到了白光发射，但效率不高[58]。Shim 小组[59]和 Chen 小组[60]也报道了这方面的工作（**45**，**46**）。在这种三色白光单一高分子体系中，同样可以共价地引入磷光单元，形成单一磷光三色白光高分子。曹镛等将苯并噻二唑和红光铱配合物同时引入聚芴主链获得了单线态和三线态同时发光的三色白光高分子 **47**（图 9），器件色坐标为（0.33，0.34），最大效率为 3.9 cd/A[61]；他们还以苯并噻二唑为绿光单元引入聚芴主链，同时将另一种红光铱配合物通过长烷基链引入侧链合成了单线态和三线态同时发光的三色白光高分子 **48**，其器件最大效率为 6.1 cd/A，色坐标为（0.32，0.44）[62]；Neher 等使用双极注入性质的聚芴 7 作为主体材料，苯并噻二唑作为绿光单元引入主链，红光铱配合物连在芴的 9 位合成了三色白光高分子 **49**，效率达到 8.2 cd/A，7.2 lm/W，色坐标接近标准白光且比较稳定[63]。表 1 列出了近年来在单一高分子白光材料体系中具有代表性的器件性能指标。

表 1　文献报道的单一高分子白光器件数据总结

结构编号	激子类别（单线态或三线态）	色度组分	电流效率/(cd/A)	色坐标 (x, y)	文献
33	单线态	双色	5.3	0.25，0.35	[43]
34	单线态	双色	3.8	0.32，0.36	[45]
35	单线态	双色	7.3	0.35，0.32	[46]
36	单线态	双色	10.7	0.30，0.40	[48]
37	单线态	双色	12.8	0.31，0.36	[49]
38	单线态	双色	4.1	0.30，0.36	[50]
39	单线态	双色	0.6	0.33，0.31	[51]
40	单线态	三色	1.59	0.31，0.34	[54]
41	单线态	三色	7.3	0.31，0.32	[55]
42	单线态	三色	6.2	0.35，0.34	[56]
43	单线态	三色	4.87	0.37，0.36	[57]
44	单线态	三色	0.71	0.31，0.39	[58]
45	单线态	三色	0.1	0.33，0.35	[59]
46	单线态	三色	1.92	0.33，0.34	[60]
47	单/三线态	三色	3.9	0.33，0.34	[61]
48	单/三线态	三色	6.1	0.32，0.44	[62]
49	单/三线态	三色	8.2	0.35，0.38	[63]

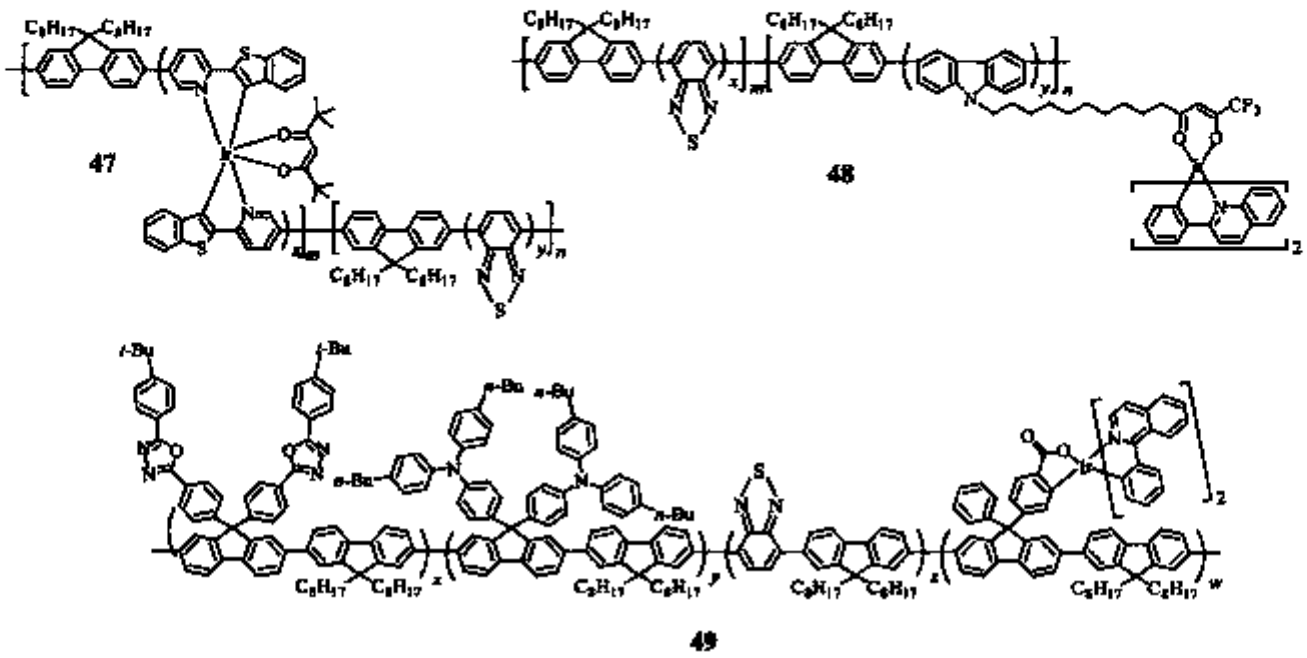


图 9 单线态和三线态同时发光的三色单一白光高分子

5. 结论与展望

综合分析国内外的研究进展，不难看出，经过短短十余年的基础研究和应用探索，白光高分子材料与器件的研究取得了长足进展。例如，发展了实现白光发射的几种典型实施途径——共混型荧光高分子白光器件、共混型磷光高分子白光器件、多层结构高分子白光器件、单一白光高分子材料与器件等；开发出一系列具有发展潜力的材料体系——单线态白光高分子、单线态/三线态混合白光高分子；开发了界面修饰技术和组装工艺，使白光高分子器件的最高电流效率和功率效率已经超过 15 cd/A 和 10 lm/W。但相对于红色、绿色、蓝色三基色高分子材料与器件，白光高分子材料与器件的研究历程较短，性能指标距离背景光源和照明光源等基本应用要求还有很大的差距。例如，高亮度下（1000 cd/m^2）的功率效率、显色指数、工作寿命等。要实现单项性能指标和综合性能指标的突破性进展，需要从材料制备、器件设计、组装工艺等方面协同攻关。仅从材料发展角度来讲，单线态白光高分子材料、单线态/三线态混合白光高分子材料、三线态白光高分子材料、组装多层结构器件的配套材料和高分子界面材料等，无疑是未来的工作重点和主攻方向，需要围绕照明光源和平板显示两个应用主题强化基础研究和应用探索，为实现科学研究向技术应用转变的可行性和现实性提供基础依据和材料基础。

综合分析国内外研究进展，不难看出，无论从新型材料体系的开发，还是从器件结构和加工工艺的优化，白光高分子材料体系的设计合成和应用探索，均具有创新机会和挑战，主要体现在以下几个方面：

（1）单线态白光高分子材料：按照色度学加和原理，实现白光发射需要优化至少两种（蓝光组分和橙光组分）和两种以上（蓝光、绿光和红光组分）单线态有机荧光分子的发光效率和发光波长，因此实现高分子白光高效发射实际上比单独发展三基色高分子发光材料更为复杂和艰难，需要协调调控各个组分构成和组分间的相互作用。目前的主要问题是：高亮度下（1000 cd/m^2）的功率效率较低，对工作寿命的研究偏少。如何发展功率效率达到 20 lm/W，工作寿命达到万小时以上的双色白光高分子材料和器件结构及组装工艺，将是单线态白光高分子材料与器件研究所面临的挑战和机遇。三色高分子白光材料与器件在显示方面的应用具有发展潜力，应该成为实现全彩色的重要途径，但需要围绕“白光＋滤光片”的技术需求，协同实现红绿蓝三色独立发射并复合形成高效、高亮度白光，以减少滤光片应用对光谱带来的损失。

（2）三线态白光高分子材料：将三线态发光组分应用到白光高分子材料的设计与合成中的最大优势在于期望获得比单线态白光高分子材料更为优异的发光效率。但目前文献报道的单线态/三线态混合白光高分子体系的发光效率均较低，甚至未达到单线态白光高分子材料的性能指标。因此，设计与合成高效率单线态/三线态混合白光高分子材料体系和完全三线态白光高分子材料，特别是协同设计三线态发光组分和高分子主体材料，发展调控单线态和三线态能带结构与相互比例的有效途径，无疑应该成为本主题的主要发展方向。

（3）多层结构器件组装相关材料：实现白光发射必须采用色度加和，因此采用多层结构器件来实现白光发射无疑有利于应用经典高性能基色高分子发光材料获得高性能白光高分子器件，但多层高分子发光器件的组装一直受困于层与层之间混溶导致性能不佳及相关报道较少。因此，发展水溶性或醇溶性及交联型高分子发光材料，无疑具有挑战性，应该予以关注和重视。

参 考 文 献

[1] Tang C W, van Slyke S A. Appl . Phys. Lett . , 1987, 51 (12): 913～915
[2] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R et al. Nature, 1990, 347 (6293): 539～541
[3] 许运华，彭俊彪，曹镛. 化学进展，2006，18 (4)：389～398
[4] Misra A, Kumar P, Kamalasanan M N et al. Semicond. Sci Technol. , 2006, 21: 35～47
[5] Kido J, Hongawa K, Okuyama K et al . Appl . Phys. Lett . , 1994, 64 (7), 815～817
[6] Kido J, Shionoya H, Nagai K. Appl . Phys. Lett . , 1995, 67 (16): 2281～2283
[7] Kim J H, Herguth P, Kang M-S et al. Appl. Phys. Lett. , 2004, 85 (7): 1116～1118
[8] Xu Q, Duong HM, Wudl F et al . Appl . Phys. Lett . , 2004, 85 (16): 3357～3359
[9] Huang J S, Hou W J, Li J-H et al. Appl. Phys. Lett. , 2006, 89: 133509
[10] Higgins R W T, Monkman A P, Nothofer H-G et al. Appl. Phys. Lett. , 2001, 79 (6): 857～859
[11] Kamata N, Ishii R, Tonsyo S et al. Appl. Phys. Lett. , 2002, 81 (23): 4350～4352
[12] Granström M, and Inganäs O. Appl. Phys. Lett. , 1996, 68 (2): 147～149

[13] Berggren M, Inganäs O, Gustafsson G et al. Nature, 1994, 372 (6505): 444～446
[14] Shih P-I, Tseng Y-H, Wu F-I et al. Adv. Funct. Mater., 2006, 16: 1582～1589
[15] Huang J, Li G, Wu E et al. Adv. Mater., 2006, 18: 114～117
[16] Sun Q J, Hou J H, Yang C H et al. Appl. Phys. Lett, 2006, 89: 153501
[17] Sun Q J, Fan B H, Tan Z A et al. Appl. Phys. Lett., 2006, 88: 163510
[18] Tasch S, List E J W, Ekstrom O et al. Appl. Phys. Lett., 1997, 71 (20): 2883～2885
[19] Hu B, Karasz F E. J. Appl. Phys., 2003, 93: 1995～2001
[20] Chen Y-C, Huang G-S, Hsiao C-C et al. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128 (26): 8549～8558
[21] Gong X, Ma W L, Ostrowski J C et al. Adv. Mater., 2004, 16: 615～619
[22] Gong X, Wang S, Moses D et al. Adv. Mater., 2005, 17: 2053～2058
[23] Xu Y H, Peng J B, Jiang J X et al. Appl. Phys. Lett., 2005, 87: 193502
[24] Kim T-H, Lee H K, Park O O et al. Adv. Funct. Mater., 2006, 16: 611～617
[25] Al Attar H A, Monkman A P, Tavasli M et al. Appl. Phys. Lett., 2005, 86: 121101
[26] Kawamura Y, Yanagida S, Forrest S R. J. Appl. Phys., 2002, 92 (1): 87～93
[27] Shih P-I, Shua C-F, Tung Y-L et al. Appl. Phys. Lett., 2006, 88: 251110
[28] Tokito S, Suzuki M, Sato F et al. Org. Electron., 2003, 4: 105～111
[29] Jou J-H, Sun M-C, Chou H-H et al. Appl. Phys. Lett., 2005, 87: 043508
[30] Jou J-H, Sun M-C, Chou H-H et al. Appl. Phys. Lett., 2006, 88: 141101
[31] Xu Y H, Peng J B, Mo Y Q et al. Appl. Phys. Lett., 2005, 86: 163502
[32] Zhou Y, Sun Q, Tan Z et al. J. Phys. Chem., C 2007, 111: 6862～6867
[33] Ho G K, Meng H F, Lin S C et al. Appl. Phys. Lett., 2004, 85 (20): 4576～4578
[34] Liu Y, Nishiura M, Wang Y. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128: 5592～5593
[35] Mazzeo M, Vitale V, Sala F D et al. Adv. Mater., 2005, 17: 34～39
[36] Li J Y, Liu D, Ma C et al. Adv. Mater., 2004, 16: 1538～1541
[37] D'andrade B W, Brooks J, Adamovich V et al. Adv. Mater., 2002, 14: 1032～1036
[38] Tsai M-L, Liu C-Y, Tsai M-L et al. Appl. Phys. Lett., 2003, 82 (4): 550～852
[39] Furuta P T, Deng L, Garon S et al. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126: 15388～15389
[40] Lee Y-Z, Chen X W, Chen M-C et al. Appl. Phys. Lett., 2001, 79 (3): 308～310
[41] Jung S-H, Kim H K, Kim S-H et al. Macromolecules, 2000, 33: 9277～9288
[42] Paik K L, Baek N S, Kim H K et al. Macromolecules, 2002, 35: 6782～6791
[43] Tu G L, Zhou Q G, Cheng Y X et al. Appl. Phys. Lett., 2004, 85: 2172～2174
[44] Niu X, Ma L, Yao B et al. Appl. Phys. Lett., 89, 213508
[45] Tu G L, Mei C Y, Zhou Q G et al. Adv. Funct. Mater., 2006, 16: 101～106
[46] Liu J, Zhou Q G, Cheng Y X et al. Adv. Funct. Mater., 2006, 16: 957～965
[47] Niu X, Qin C, Zhang B et al. Appl. Phys. Lett., 2007, 90: 203513
[48] Liu J, Guo X, Bu L et al. Adv. Funct. Mater. 2007, 17: 1917～1925
[49] Liu J, Shao S, Chen L et al. Adv. Mater. 2007, 19: 1859～1863
[50] Chien C-H, Shih P-I, Shu C-F et al. JPS, Part A, Polym. Chem., 2007, 45: 2938～2946
[51] Lee S K, Jung B-J, Ahn T et al. JPS: Part A: Polym. Chem., 2007, 45: 3380～3390
[52] Kappaun S, Eder S, Sax S et al. J. Mater. Chem., 2006, 16: 4389～4392
[53] Mei C, Ding, J, Yao B et al. JPS: Part A: Polym. Chem., 2007, 45: 1746～1757

[54] Liu J, Zhou Q, Cheng Y et al. Adv. Mater. 2005, 17: 2974～2978
[55] Liu J, Xie Z, Cheng Y et al. Adv. Mater. 2007, 19: 531～535
[56] Luo J, Li X, Hou Q et al. Adv. Mater. 2007, 19: 1113～1117
[57] Chuang C-Y, Shih P-I, Chien C-H et al. Macromolecules, 2007, 40: 247～252
[58] Lee P-I, Hsu S L-C, Lee R-F. Polymer, 2007, 48: 110～115
[59] Lee S K, Hwang D H, Jung B-J et al. Adv. Funct. Mater., 2005, 15: 1647～1655
[60] Wu W-C, Lee W-Y, Chen W-C. et al. Macromol. Chem. Phys., 2006, 207: 1131～1138
[61] Zhen H, Xu W, Yang W et al. Macromol. Rapid Commun. 2006, 27: 2095～2100
[62] Jiang J, Xu Y, Yang W et al. Adv. Mater. 2006, 18: 1769～1773
[63] Wu F-I, Yang X-H, Neher D et al. Adv. Funct. Mater., 2007, 17: 1085～1092

功能化树枝状分子在有机光电显示器件中的应用

丁军桥　王利祥

（中国科学院长春应用化学研究所　高分子物理与化学国家重点实验室　长春　130022）

1. 引　　言

功能化树枝状分子（functional dendrimer）是一类结构明确（well-defined）的超支化大分子，由中心核单元（core）、树枝单元（dendron）和外围表面基团（surface group）三个部分构成，如图 1 所示。功能化树枝状分子的发展经历了从合成方法建立到结构性能表征，再到功能化树枝状分子设计的快速发展过程，其分子结构特征赋予了树枝状分子独特的物理性能，使其在催化[1]、药物传输[2]、捕光天线[3]、生物传感[4]、碳纳米管模板合成[5]、光电器件[6]等领域具有广阔的应用前景，正受到越来越多的关注，已经成为高分子科学和材料科学的重要发展方向之一。

根据有机发光二极管的工作原理和组装要求（阳极与阴极之间依次含有不同功能层，如空穴传输层——HTL、有机发光层——EML 和电子传输层——ETL），功能化树枝状大分子在有机发光二极管的应用可以作为空穴传输材料（hole-transporting material，HTM）、发光材料（light-emitting material，LEM）和电子传输材料（electron-transporting material，ETM）（图 1）。

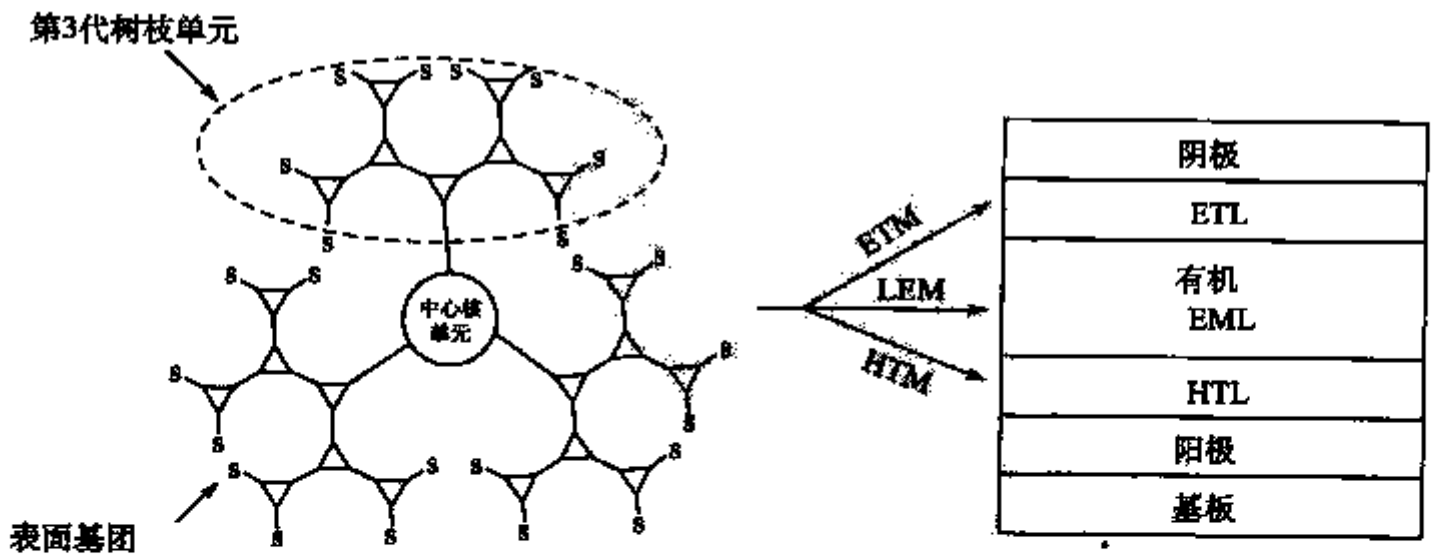


图 1　功能化树枝状大分子和有机发光二极管的结构示意图

由于同时具有有机小分子结构明确和高分子可溶液加工的双重特点，功能化树枝状分子作为有机半导体材料，近年来在有机发光二极管（OLED）和高分子发光二极管（PLED）中得到广泛关注和高度重视，成为高分子发光材料发展的国际前瞻方向之一。

本章主要介绍树枝状分子作为空穴传输材料、电子传输材料、发光材料等方面的最新研究进展。

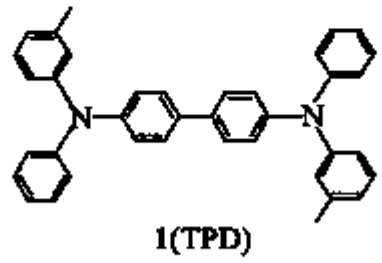
2. 树枝状大分子用作载流子传输材料

相对于晶态材料而言，无定形分子玻璃具有良好的加工性能、透明度、各向同性和均一性等优点，被广泛用作载流子传输材料。为了防止 OLED 器件在工作过程中出现的老化现象，要求这类分子玻璃不仅具有良好的热稳定性，而且具有优异的形态稳定性。换言之，不仅需要提高玻璃化转变温度（T_g），而且需要通过高度支化结构阻止其自身结晶。因此，利用树枝状分子的超支化结构特征，设计和合成具有高玻璃化转变温度的载流子传输材料，成为改善 OLED 和 PLED 器件稳定性的重要实施途径。

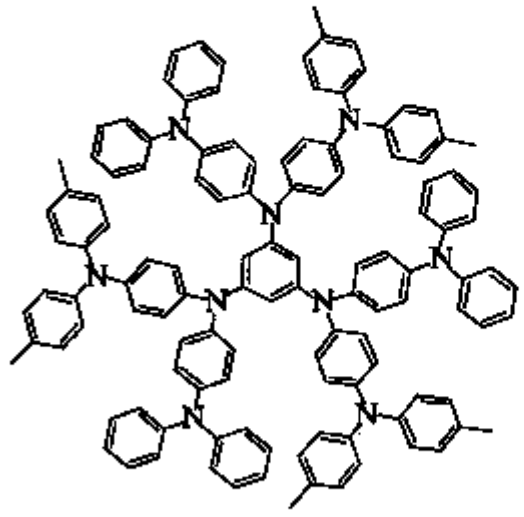
2.1 树枝状空穴传输材料

具有三苯胺结构的 TPD（1），由于具有较高的载流子迁移率，已经成为经典的空穴传输材料并应用于 OLED 器件组装，但较低的玻璃化转变温度和器件高温工作容易结晶的缺点在某种程度上限制了它的实际应用，特别是在长寿命稳定器件方面的应用。因此，日本大阪大学的 Shirota 在国际上率先提出了基于树枝状分子结构的 star-burst 分子设计概念，获得了广泛认同和体系拓展。例如，Shirota[7] 和 Hartwig[8] 小组分别合成了以苯环和三苯胺为中心核的树枝状空穴传输材料 **2** 和 **3**。它们的玻璃化转变温度 T_g 由小分子 TPD 的 65℃分别增加到 **2** 的 134℃和 **3** 的 169℃。其中，分子玻璃 **2** 表现出良好的形态稳定性，即使加热到玻璃化转变温度之上达到 300℃，也观察不到结晶现象。同时，材料在室温下储存两年，依然不会有结晶出现。用化合物 **2** 作为空穴传输材料，rubrene 作为荧光掺杂剂，器件的功率效率达到了 2.6 lm/W，其性能可以和经典的空穴传输材料 *m*-MTDATA（T_g～75℃）相比。

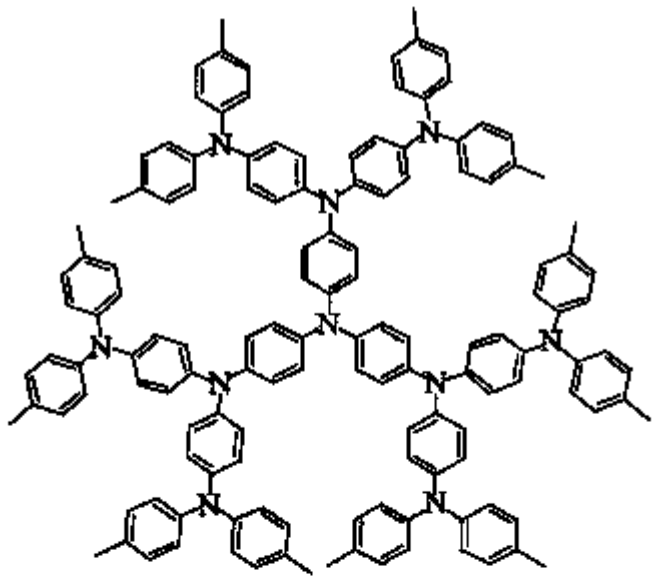
近年来，Yamamoto 小组[9,10] 报道了一类基于苯基亚甲胺单元的新型空穴传输型树枝状分子，并发现这类分子中的亚胺基可以与一些金属离子，如 Sn^{2+}，发生逐步配位作用。这种配位作用等效于空穴传输层中所谓的“掺杂效应”，可以提高空穴传输层的导电性能。例如，当以化合物 **4**（T_g＞150℃）作为空穴传输材料时，发现在其中加入 0.5 倍的 $SnCl_2$ 后，OLED 器件的启动电压由 4.6V 降低到 3.2 V，相应的功率效率由 0.118 lm/W 提高到 0.240 lm/W。



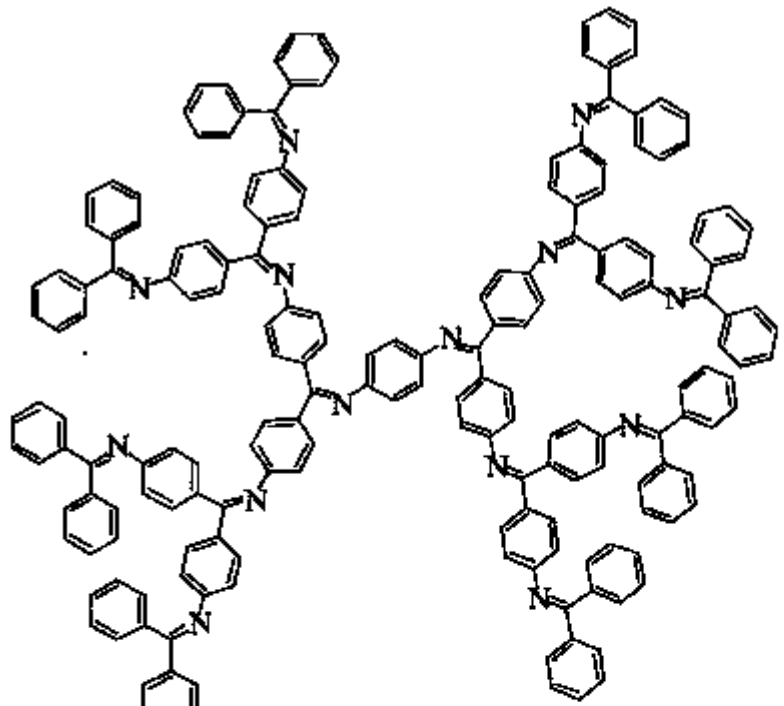
1(TPD)



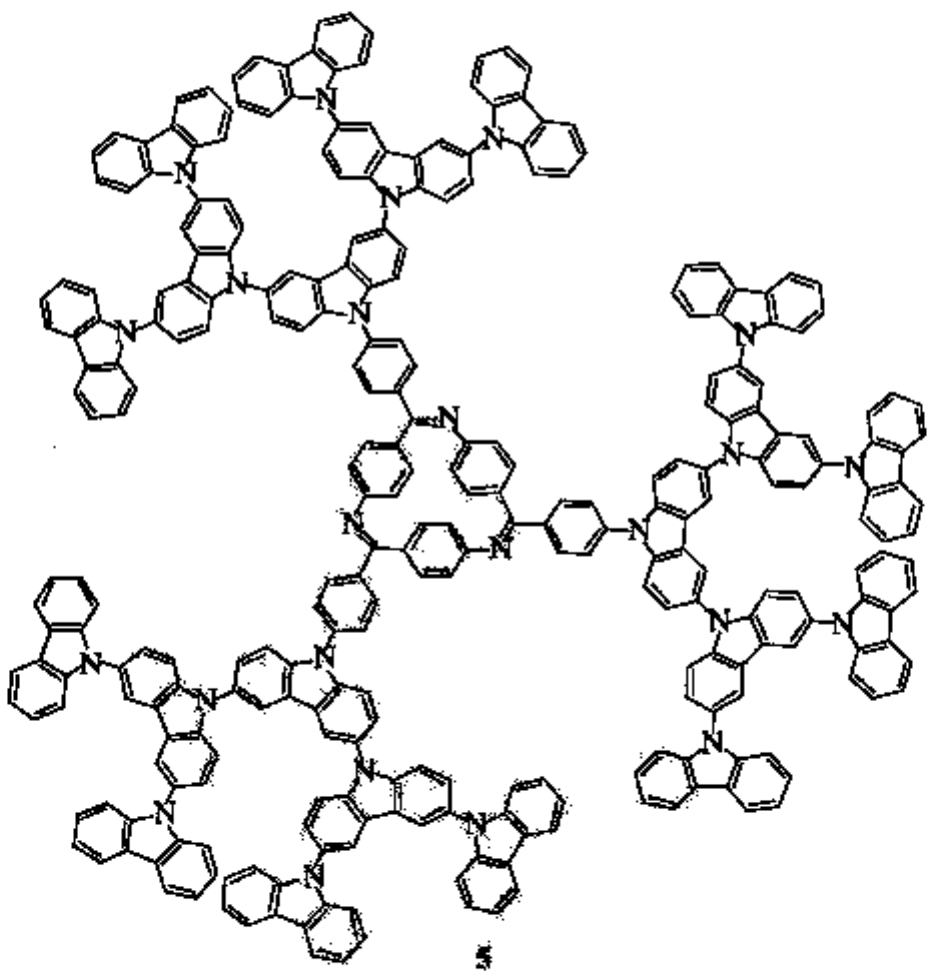
2



3



4



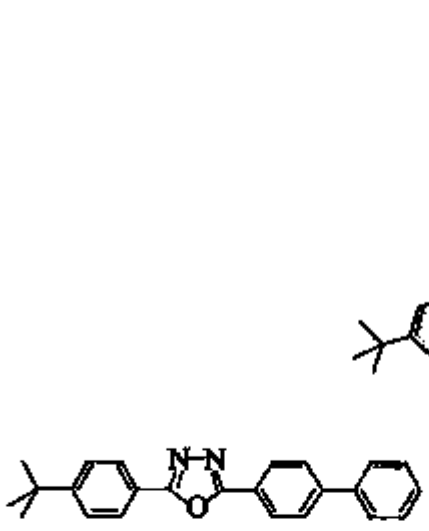
5

同时，他们还以苯基亚甲胺单元张力环为中心核，咔唑齐聚物为树枝单元，合成了一类可光交联的空穴传输材料 **5**[11]。利用咔唑 3，6 位的活性，在紫外光的照射下，化合物 **5** 可以进行光交联，形成的薄膜不溶于甲苯等有机溶剂，可以作为多层高分子电致发光器件的空穴传输层。研究表明，当用 $SnCl_2$ 掺杂的化合物 **5** 交联层作为空穴传输层时，器件的效率与用水溶性的 PEDOT：PSS 作为空穴传输层的器件相比，从 2.0 cd/A 提高到 2.6 cd/A。同时，启动电压由 3.3 V 降低到 2.5 V，最大亮度由 10 000 cd/m^2 增加到 15 300 cd/m^2，其具有组装多层高分子发光器件的发展潜力。

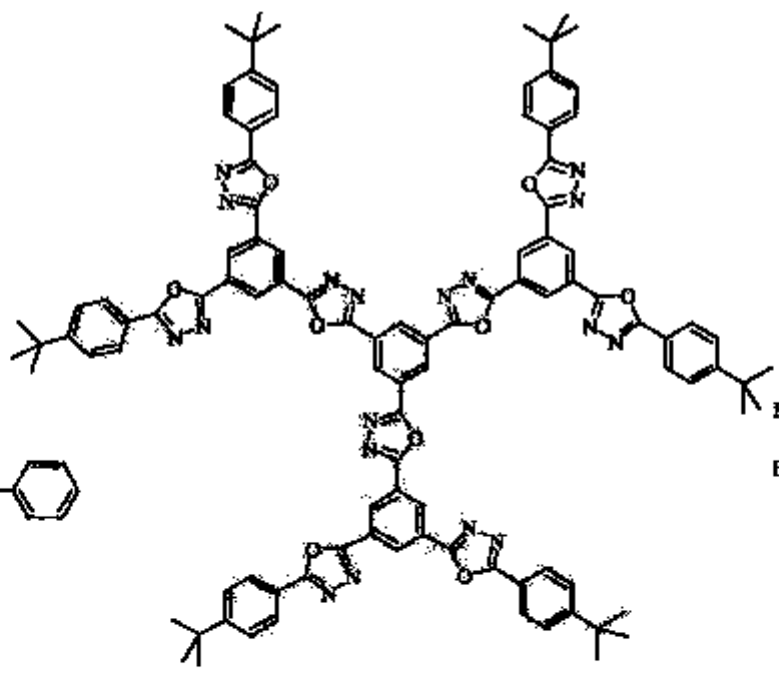
2.2 树枝状电子传输材料

含有噁二唑环的有机小分子 PBD（**6**）是一类广泛使用的电子传输材料。与空穴传输材料 TPD 一样，较低的玻璃化转变温度（T_g～60℃）导致其在器件工作过程中容易出现结晶，降低了器件的寿命。为了改善材料的热稳定性，Bettenhausen 等[12,13]报道了一系列具有不同中心核和表面基团的噁二唑类树枝状电子传输材料。其中，第一代的树枝状化合物 **7**，含有 9 个噁二唑基团，玻璃化转变温度 T_g 由 PBD 的 60℃ 增加到 222℃。同时，电子亲和能由 PBD 的 2.2 eV 增加到 3.2 eV，改善了电子的注入和传输能力。以化合物 **7** 作为电子传输层的双层 PPV 器件，外量子效率由单层器件的 0.001%提高到 0.4%。

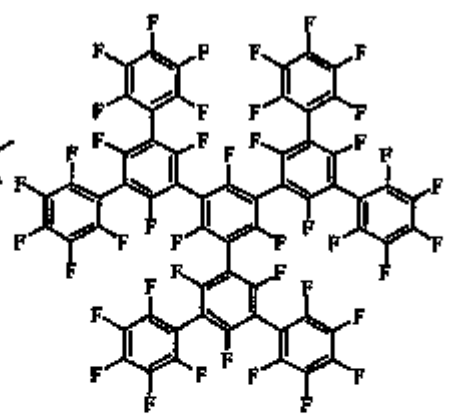
Suzuki 等[14]研究了基于全氟代亚苯基单元的线形、星形和树枝状分子的电子传输性能。其结果表明，树枝状分子 **8** 和 **9** 并没有表现出相应支化结构的无定形态，而是一类高度结晶的固体，熔点分别为 277℃和 426℃。同时，相对于线形和星形分子而言，这类树枝状分子作为电子传输材料，表现出很差的器件性能，在高驱动电压（>20 V）下，亮度仅有 30 cd/m^2，而且随着代数的增加，



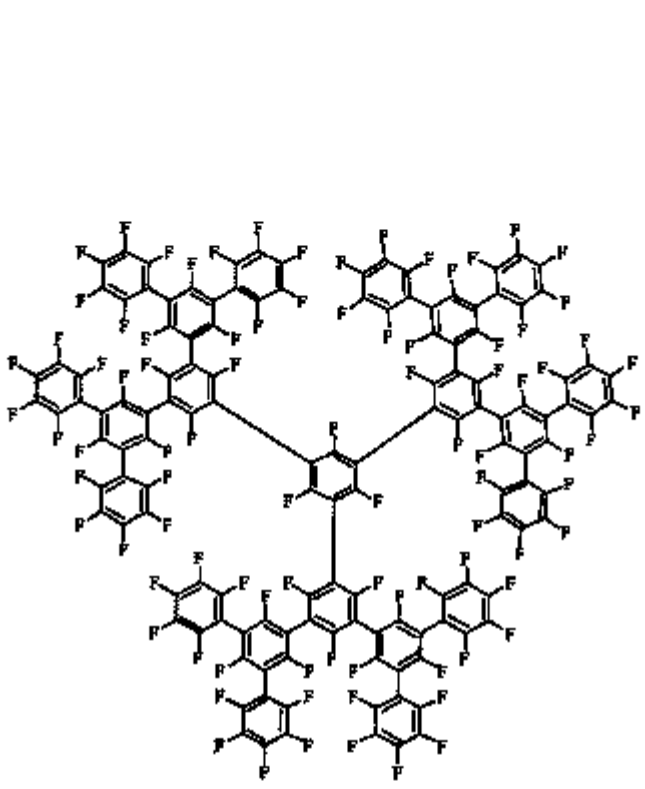
6(PBD)



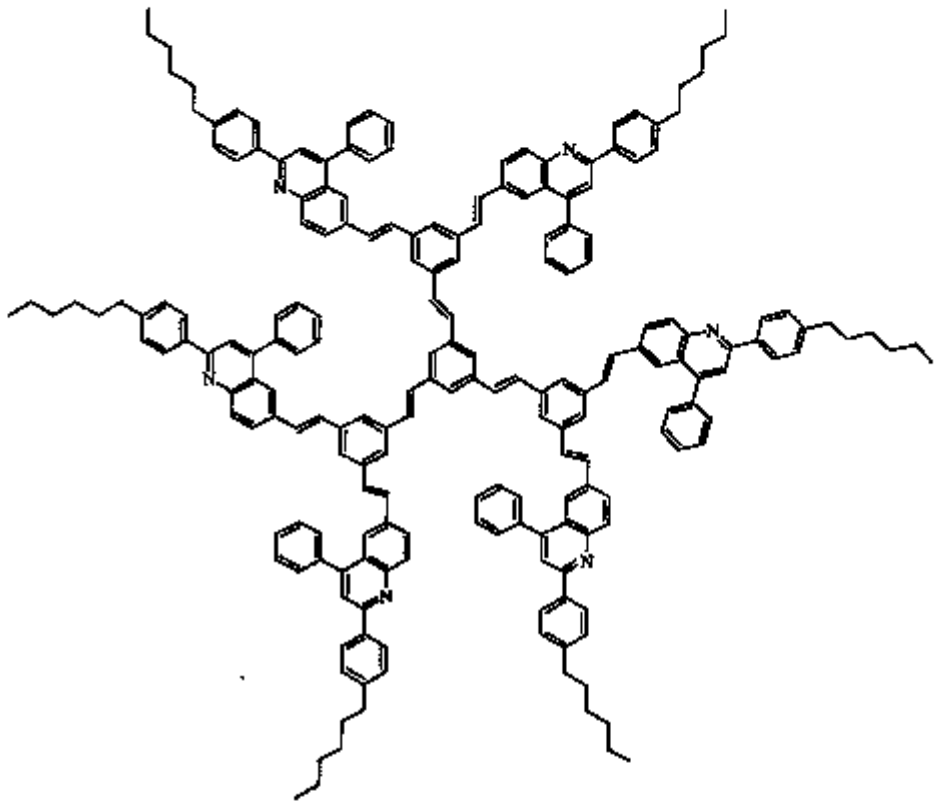
7



8



9



10

器件的效率降低。这是因为树枝状结构中来自氟原子的位阻效应增加，分子有效共轭程度降低，电子亲和能由星形分子的 2.6 eV 降低到树枝状分子的 2.2 eV，增加了电子的注入势垒，从而导致了器件性能的降低。

最近，Jenekhe 等[15]提出了一种构建 n 型树枝状分子的新尝试，即将具有电子受体性质的喹啉单元作为表面基团连接在树枝状分子的外围，如其中第一代的树枝状化合物 **10** 的周围含有 6 个电子受体单元——2，4-二苯基喹啉。对以这类树枝状分子作为电子传输层，以 MEH-PPV 作为发光层的双层器件的研究结果表明，随着外围 2，4-二苯基喹啉单元数目的增加，电子的注入和传输性能提高，器件的效率也随之增加。例如，当外围 2，4-二苯基喹啉单元数目增加到 12 个时，器件的外量子效率、电流效率和功率效率分别达到了 5.0%、1.5 cd/A 和 1.3 lm/W。器件的外量子效率相对于单层器件来说提高了 165 倍；同时，相对于化合物 **10** 来说，提高了 1 倍左右。

3. 树枝状大分子用作发光材料

树枝状大分子用作发光材料的分子设计，可以将发光单元作为表面基团连接在树枝状分子的表面，也可以将发光单元作为中心核。对于前者而言，分子之间的发色团彼此存在着较强的相互作用，虽然可以改善载流子的传输性能，但是却不可避免地导致发色团之间的浓度猝灭效应。然而，当发光单元作为中心核时，发色团可以被外围的树枝单元有效地包裹和隔离，通过调节树枝的代数，可以有

效地控制分子之间发色团的相互作用，进而抑制这种浓度猝灭效应。同时，树枝状分子的加工性能和光电性能可以单独进行调节。例如，通过改变中心核的分子结构，可以调节发光颜色；通过改变外围的表面基团，可以调节分子的溶解性和成膜性；通过对树枝种类的选择，可以调节载流子的注入和传输性能等。这种分子设计的优势和潜力，引起了国内外众多研究小组的兴趣和关注，并已经成功应用到发展荧光和磷光两类发光材料体系。

3.1 树枝状荧光发光材料

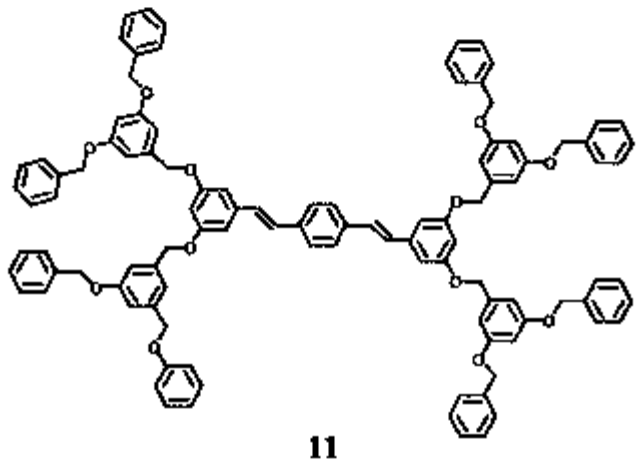
2001 年，Wong 小组[16,17]以齐聚苯乙烯发色团（DSB）为中心核，研究了一类基于苄醚型（Fréchet）树枝的非共轭树枝状荧光发光材料。这类 Fréchet 型树枝单元的绝缘本质，导致材料的载流子传输性能较差，器件的效率很低。例如，基于 **11** 的蓝光单层 OLED 器件，外量子效率仅有 0.006%左右。他们还发现，只含有一个树枝的非对称结构相对于含有两个树枝的对称结构而言，器件表现出较高的电流密度和较高的效率。同时，随着代数的增加，器件的性能随之降低。

为了解决载流子传输较差这一核心问题，一些小组将具有电荷传输功能的单元，如空穴传输单元咔唑和三芳胺、电子传输单元噁二唑等，引人到树枝状分子的外围，研究了结构与性能之间的关系。Tian 小组[18]利用这一设计思想，合成了一系列绿光和红光树枝状荧光发光材料。例如，红光材料 **12** 相对于模型化合物来说，由于咔唑单元的引人，HOMO 能级由 5.9 eV 降低到 5.2 eV，空穴注入和传输能力得到了改善。基于 **12** 的单层器件，外量子效率达到了 0.031%，最大发射峰位于 650 nm。

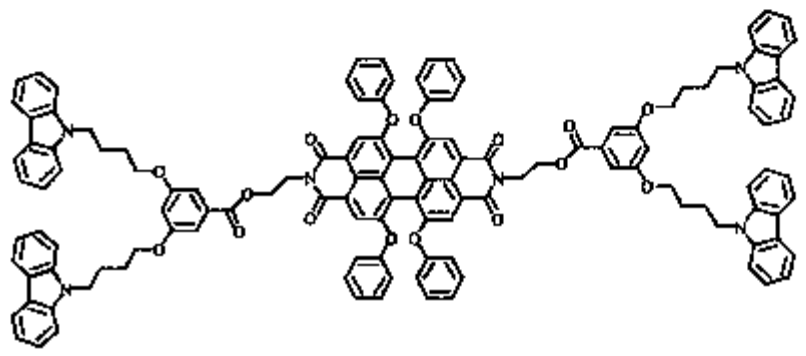
基于同样的思路，Fréchet 等[19,20]分别以 T5 和 C343 为中心核，合成了外围含三芳胺单元的树枝状分子 **13** 和 **14**。它们表现出一般的单层器件性能，外量子效率分别为 0.12%和 0.012%，相应的发射峰分别为 560 nm 和 470 nm。同时，将 **13** 和 **14** 以不同的比例进行共混，可以对发光颜色进行调节。利用树枝对中心核的隔离（site isolation）效应，通过调节树枝的代数来调节中心发色团 T5 和 C343 之间的距离，进而控制 C343 向 T5 的能量转移效率，从而实现 T5 和 C343 两个发色团的同时发光。

在非共轭树枝状分子中，树枝含有非共轭基团；在共轭树枝状分子中，树枝却是完全共轭的。最早报道的用在有机发光二极管中的共轭树枝状发光材料是以 9，10-二苯炔蒽为发光中心，苯炔为树枝的一系列分子[21,22]，如 **15** 和 **16**。虽然观察到了这类材料的电致发光现象，但是器件的性能很差，没有相关的效率数据的报道。在固态下的发光谱明显比溶液中的要宽，说明了在固态下，发光核之间存在着强的分子间相互作用。随后，Burn 等[23]报道了一类与之非常类似的结构，即基于 PPV 树枝的树枝状发光分子。从 **17** ～**19**，通过改变中心的发光核，

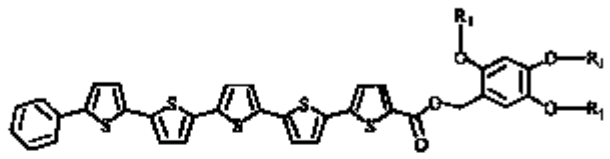
发光颜色可以从蓝色调节到红色，与之相应的色坐标分别为（0.15，0.05）、（0.51，0.47）和（0.69，0.31）。同时，作者还研究了树枝的代数与器件性能之间的关系。研究结果表明，相对于第一代的材料而言，较高代数的材料表现出较好的器件性能[24]。例如，基于第二代树枝状分子 **17** 的单层器件，外量子效率达到了 0.08%，相对于第一代树枝状分子（0.01%）来说，效率增加了大约 7 倍。



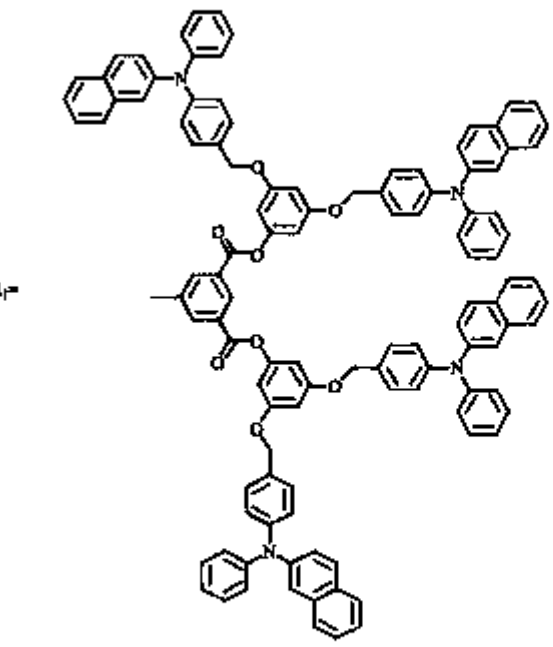
11



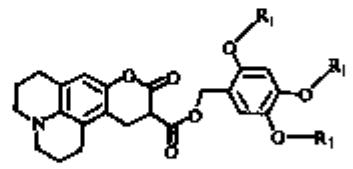
12



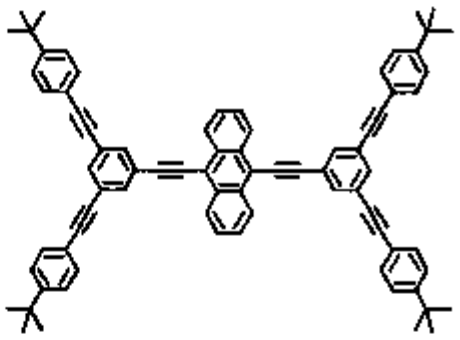
13



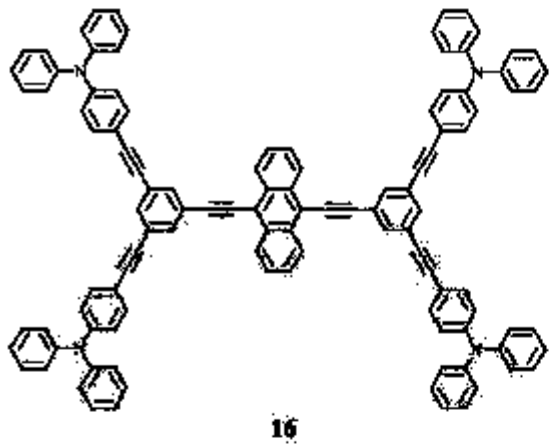
14



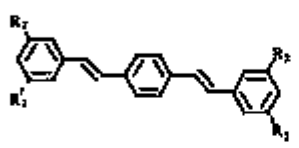
15



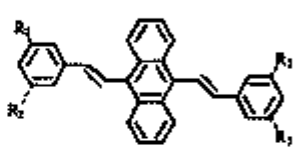
16



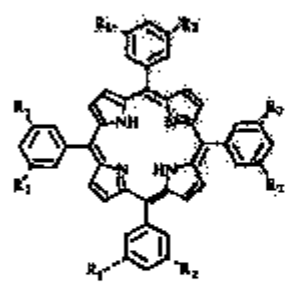
17

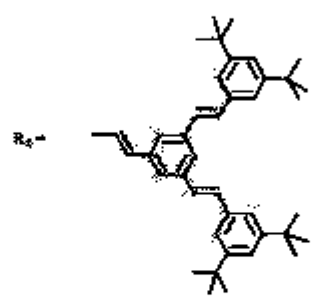


18



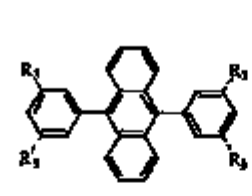
19



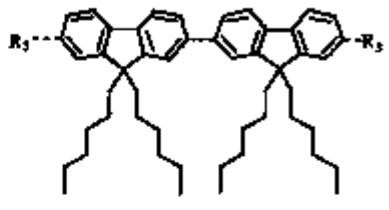


和基于苯炔的树枝一样，这类基于 PPV 的树枝也具有很好的平面性，因而在低代数（第一代和第二代）的树枝状分子中，发光核之间仍然存在着较强的分子间相互作用，可以导致发光猝灭。这表明上述两种树枝状分子并不适合用来作为有机发光二极管的发光材料。

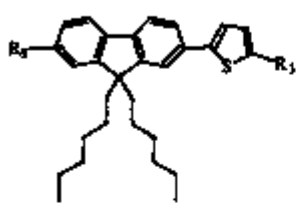
所以，为了增加树枝间的扭曲程度，刚性的亚苯基单元被用来构建新型的树枝状发光材料[25,26]。例如，树枝状分子 **20** 发蓝光，最大发射峰在 410 nm 和 431 nm[25]处；**21** 发蓝紫光，最大发射峰在 397 nm 和 416 nm；**22** 发蓝绿光，最大发射峰在 477 nm[26]处。它们单层器件的外量子效率分别为 0.8%、0.4%和 1.2%。进一步采用高度支化的 Müllen 型树枝来控制分子间的相互作用，Chen 等合成了一类高效的蓝光材料 **23**[27]。其多层器件的发光效率和外量子效率分别达到了 2.2 cd/A 和 1.6%，色坐标为（0.158，0.201）。



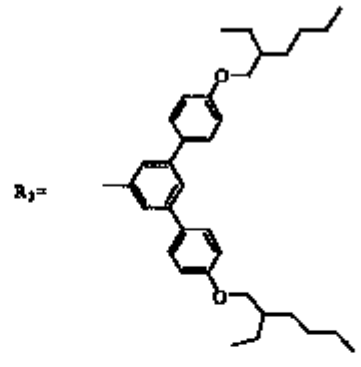
20

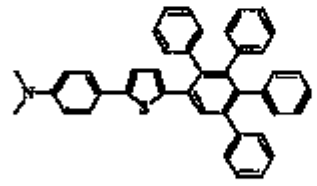


21



22





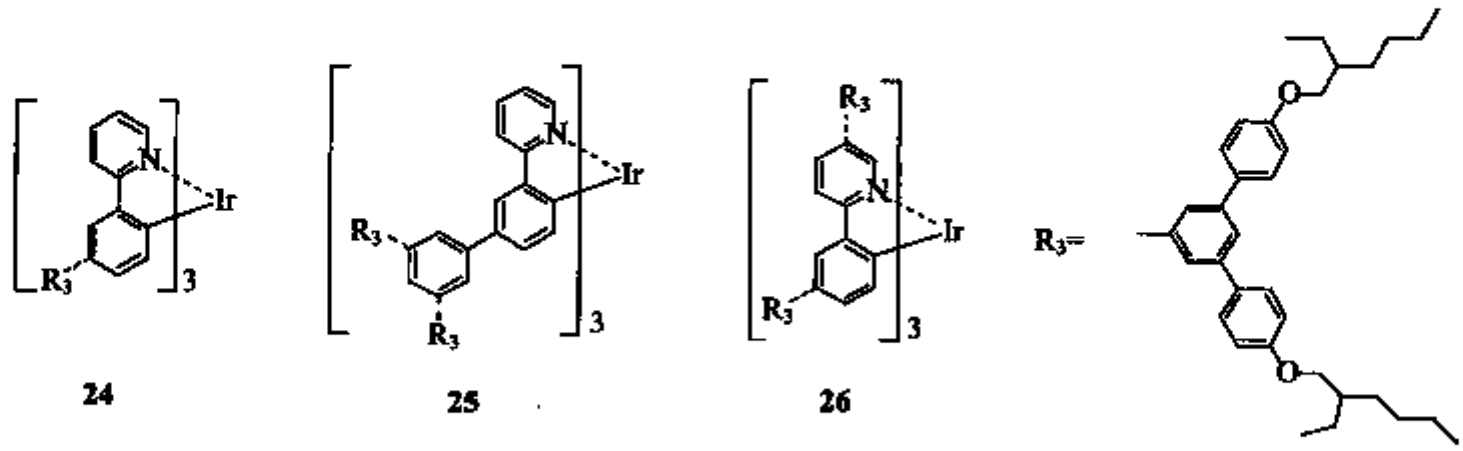
23

从分子设计的角度来看，为了让树枝状荧光发光分子在光电器件中得到很好的应用，树枝依次经历了一个由非共轭的 Fréchet 型树枝到平面性较好的共轭型苯炔类和苯乙烯类树枝，再到扭曲程度高的共轭型亚苯基和 Müllen 型树枝的发展过程。从中我们可以看到，树枝的种类与器件性能有着密切的联系。尤其值得注意的是，相对于其他的树枝而言，亚苯基和 Müllen 型树枝表现出十分优越的器件性能。目前的研究结果表明，其器件效率可以和一些真空蒸镀的小分子相比拟，具有很好的开发前景。

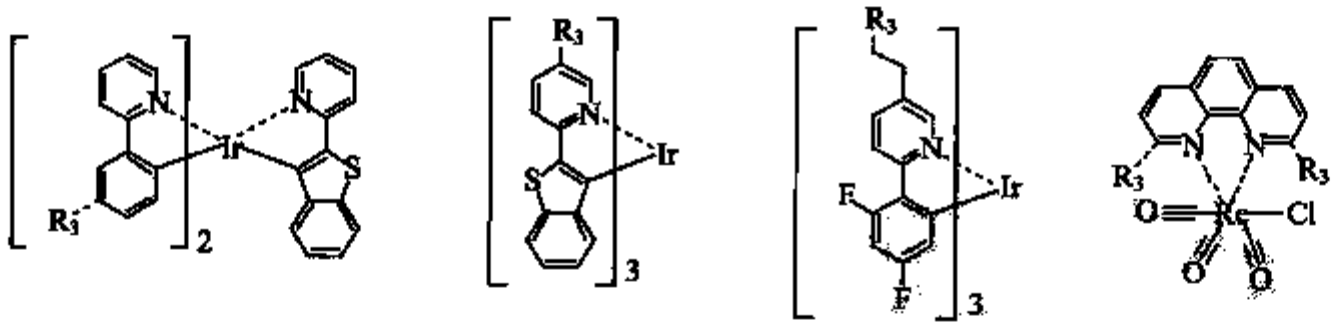
3.2 树枝状磷光发光材料

虽然树枝状荧光发光材料在有机发光二极管中展现出了一定的应用前景，但是，该类器件的效率仍然显得很低。这是因为对于荧光分子而言，只有单线态激子才能发生辐射衰减而发光，所以理论上器件的内量子效率不会超过 25%。但是，对于磷光配合物而言，由于重金属偶合作用，单线态激子和三线态激子都能

因发生辐射衰减而发光，理论上器件的最大内量子效率可以达到100%。因此，为了提高器件的效率，Burn等[28~32]在树枝状荧光发光材料的基础上，以亚苯基单元作为树枝，磷光配合物作为发光核，发展了一系列高效的蓝光、绿光和红光树枝状磷光材料**24**～**30**。其中，基于树枝状绿光铱配合物**24**的双层器件[28]，外量子效率高达16%（功率效率为40 lm/W），相应的色坐标为（0.31，0.63）；基于树枝状红光铱配合物**27**的双层器件[29]，外量子效率高达5.7%（功率效率为4.5 lm/W），相应的色坐标为（0.64，0.36）；基于树枝状蓝光铱配合物**29**的双层器件[30]，外量子效率高达10.4%（功率效率为11 lm/W），相应的色坐标为(0.17，0.34)。然而，这种高效率的实现是建立在掺杂器件的基础之上的，即树枝状磷光配合物掺杂在主体材料中构成发光层。为了获得高效率的非掺杂器件，作者又设计了一种新的包封型树枝状铱配合物**26**[31]。通过增加外围树枝的数目对发光核进行分子包封，有效地消除了发光核之间的相互作用，其结果使薄膜态的光致发光效率由**24**的22%增加到**26**的70%。基于**26**的非掺杂器件，最大外量子效率达到了13.6%，相应的发光效率和功率效率分别为47 cd/A和30 lm/W，其性能已基本上接近掺杂器件。



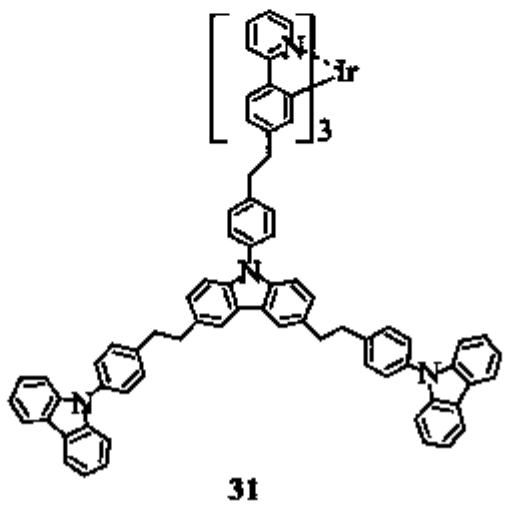
24 **25** **26**



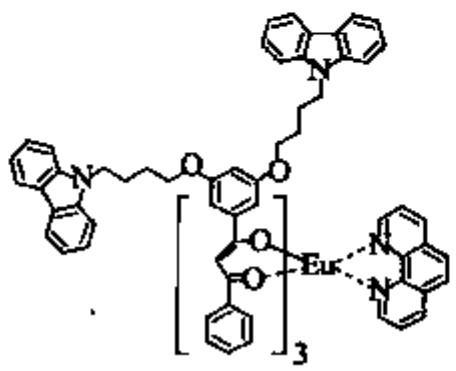
27 **28** **29** **30**

但是，这类亚苯基树枝电绝缘的本质导致了载流子的迁移率随着代数的增加而降低。为了改善载流子的注入和传输，在树枝状磷光材料中引入空穴传输单元，合成了化合物**31**[33]、**32**[34]和**33**[35]。其中，绿光树枝状铱配合物**31**和红光树枝状铱配合物**33**表现出良好的器件性能，在亮度为100cd/m^{2}时，外量子效率可以达到7.6%和7.4%。然而，在这类含有空穴传输单元的树枝状磷光配合物中，随着掺杂浓度的增加，磷光分子与磷光分子之间或磷光分子与主体材料之

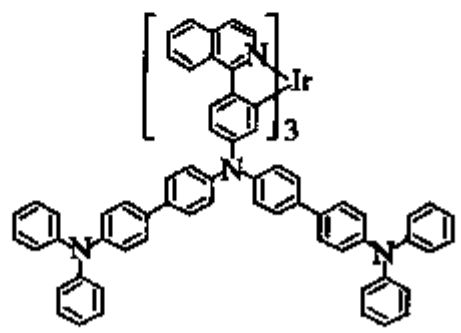
间容易形成激基缔合物或激基复合物，从而导致发光颜色的变化和器件效率的降低。



31



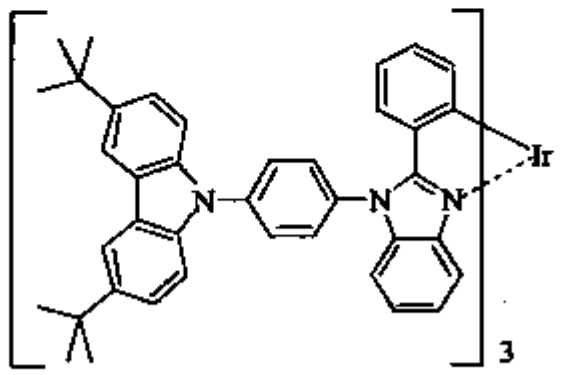
32



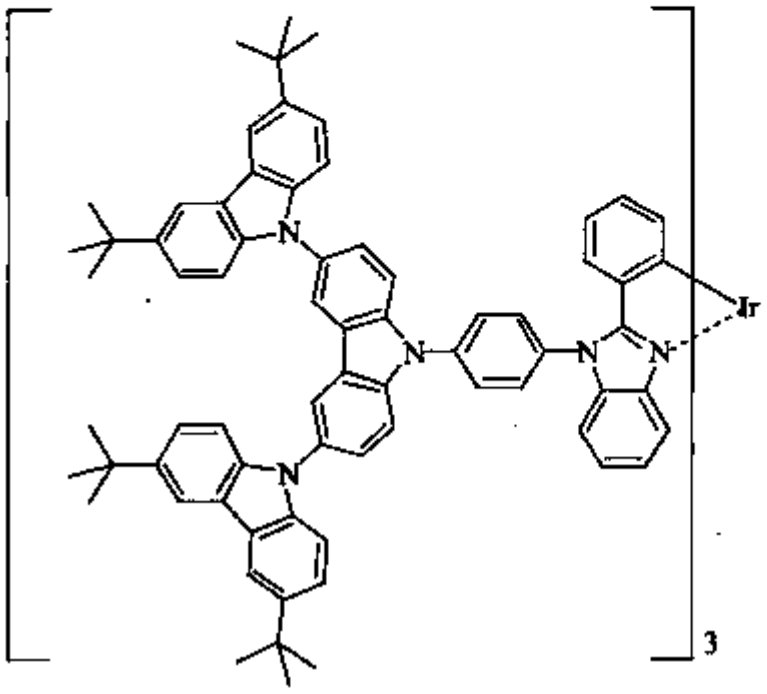
33

目前，基于磷光小分子的高效有机发光二极管一般是将磷光小分子与咔唑类衍生物主体材料共混制备成发光层。在这里，主体材料不仅起到载流子传输和能量转移的作用，而且能分散发光中心，防止由于发光中心的聚集而导致的猝灭效应的产生。但是，在这类共混体系中，不可避免地存在着相分离问题。因此，我们小组试图将刚性的 3，6 位连接的咔唑齐聚物主体材料直接通过共价键的方式引入到磷光配合物中，设计和合成了一系列新型的绿光和红光树枝状磷光配合物 **34** ～**37**[36~38]。相对于小分子共混体系来说，这种“刚性主体材料/磷光发光中心一体化”的分子设计思路具有以下几个方面的优势：①可以解决共混体系中的相分离问题；②由于主体材料和磷光分子间相互作用的距离缩短，主体材料向磷光分子间的 Dexter 能量转移效率增加；③咔唑树枝不仅对中心发光核具有很好的分子隔离效应，同时还发挥着载流子传输和能量转移的功能，即在这类树枝状磷光配合物中，树枝扮演着共混体系中主体材料的角色，使它们具有良好的非掺杂器件性能；④随着分子尺寸的增加，材料的形态稳定性得到改善，从而在一定程度上延长器件的寿命；⑤可以采用溶液工艺来制备有机发光二极管器件，简化了工艺，降低了成本。例如，基于第二代树枝状绿光铱配合物 **35** 的非掺杂器件[36]，外量子效率高达 10.3%，相应的电流效率为 34.7 cd/A。进一步将 **35** 分散在主体材料中制备掺杂器件，外量子效率提高到 16.6%，电流效率提高到 57.9 cd/A。同时，基于第三代的树枝状红光铱配合物 **37** 的非掺杂器件[37]，其外量子效率高达 6.3%，相应的电流效率为 4.1 cd/A。进一步将 **37** 分散在主体材料中制备掺杂器件，其外量子效率提高到 11.9%，电流效率提高到 13.2 cd/A。

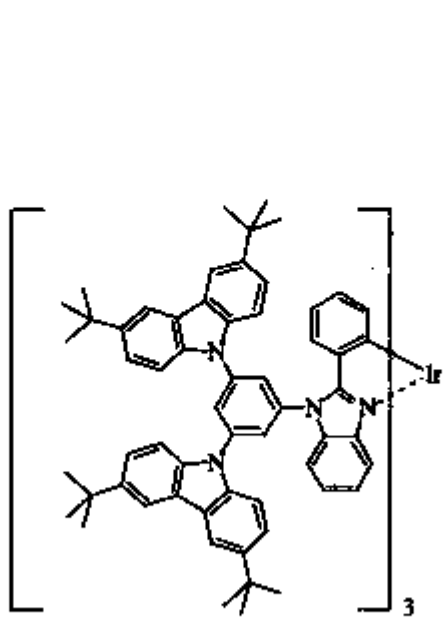
研究结果表明，单纯依赖树枝的代数去调节非掺杂器件的性能并不是一条十分有效的途径，其效率和掺杂器件的相比仍然要低很多。所以，我们又研究了主体材料拓扑结构与树枝状磷光配合物性能之间的关系。将 **34** 中线形的树枝 *N*-咔



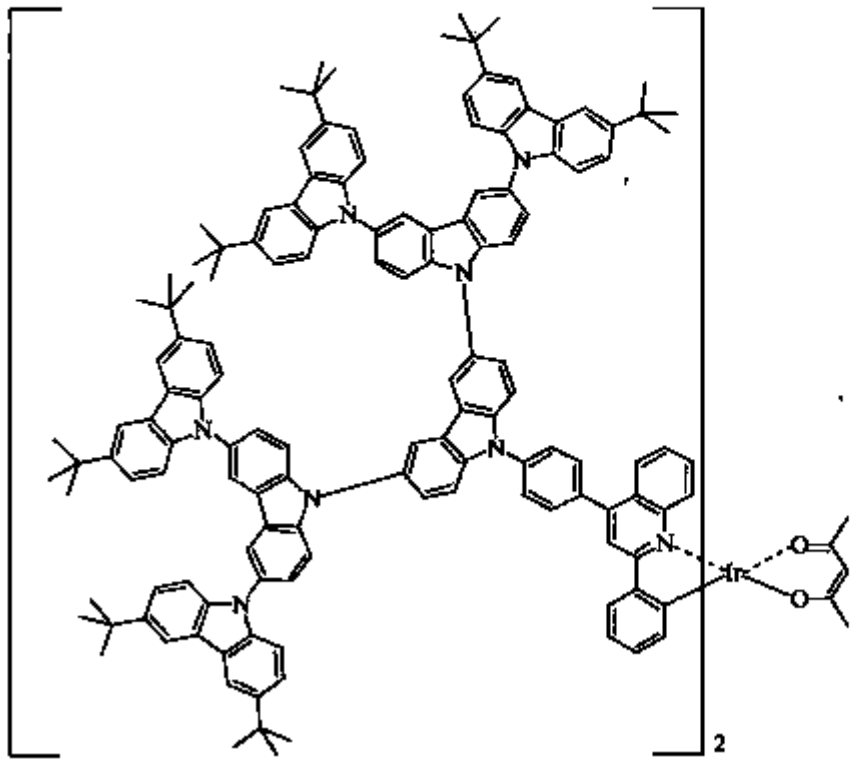
34



35



36



37

唑基苯变为“Y”形的树枝 1，3-二咔唑基苯，合成了树枝状磷光铱配合物 **36**[①]。分子模拟结果表明，在 **34** 中发光核周围存在着较多的裸露空间，而在 **36** 中发光核周围几乎全被咔唑单元包封（图 2）。这种 **36** 中的包封型结构有利于抑制发光核之间的聚集，从而导致薄膜态下的光致发光效率由 **34** 的 31%提高到 **36** 的 69%。与之相应的是，非掺杂器件的最大外量子效率由 6.9%增加到 15.8%，发

① Ding J Q，Wang L X et al. unpublished。

光效率由 23.6 cd/A 增加到 53.2 cd/A，功率效率由 20.0 lm/W 增加到 42.4 lm/W。这些数据说明，基于 **36** 的非掺杂器件的效率可以完全达到相应掺杂器件的水平。

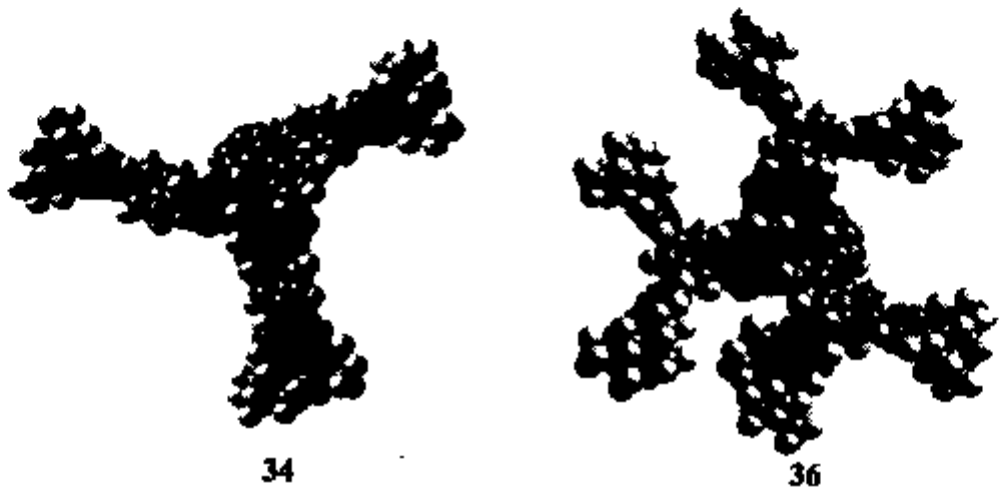


图 2　树枝状磷光铱配合物 **34** 和 **36** 的空间堆积图的比较

4. 结论与展望

总之，功能化树枝状大分子，无论是作为载流子（空穴和电子）传输材料，还是作为发光材料，其在有机发光二极管（OLED）和高分子发光二极管（PLED）中的实际应用，展现出了良好的发展前景和应用潜力。英国牛津大学研究小组基于刚性树枝化分子配体发展的铱配合物磷光材料获得了高分子发光二极管器件电流效率高达 55 cd/A 的突破性进展，既开创了溶液加工型金属配合物磷光材料的新纪元，又证实了树枝状分子结构设计实施途径的有效性。鉴于功能化树枝状大分子既具有分子隔离和分子包封作用，又具有高分子发光材料的溶液加工特性，因此它成为继有机小分子和高分子发光材料之后的第三类有机光电材料。

综合分析国内外研究进展，不难看出，无论是从合成化学的方法学角度，还是从功能材料的光电应用角度，围绕有机光电器件的应用要求，功能化树枝状大分子作为一类高分子材料体系的设计合成和应用探索，均具有创新机会，也面临着挑战，主要体现在以下几个方面：

（1）功能化树枝状大分子的可控合成与高效制备。合成化学方面的挑战在于发展针对为实现功能化，特别是功能基团/基元的引入和调控而建立起来的合成方法学，具有单一功能和多重功能特性的树枝状大分子的结构表征方法，材料纯化方法与高效批量制备，能够为器件性能评价和应用探索提供材料基础。

（2）功能化树枝状荧光发光材料。虽然有关树枝状荧光发光材料的报道较多，但器件性能评价结果显示具有发展潜力的材料体系相对较少，导致分子设计

的新颖性与器件评价的实用性未能统一，因此其未来发展方向将主要集中在发展单项性能突出和综合性能优良的功能化树枝状荧光发光材料上，特别是围绕光电器件组装与评价实现功能化，以开辟出具有发展潜力和应用价值的功能化树枝状荧光材料体系。同时，应用功能化树枝状荧光材料而非高分子发光材料发展有机光电器件的打印技术和微加工方法也将引起重视和关注，因为前者不仅分子结构明确，而且容易调控溶液性能。

（3）树枝状载流子传输材料。树枝状分子载流子传输材料的优点在于其有良好的形态稳定性和溶液可加工性，但超支化结构特征导致的缺点在于传输性能较差，如何兼顾载流子迁移率和形态稳定性，特别是设计合成具有强分子间相互作用的载流子传输材料，将成为本主题的主要发展方向。

（4）功能化树枝状磷光发光材料。鉴于树枝状大分子应用于磷光材料分子设计体现出的“分子隔离和分子包封作用”，利于减少浓度猝灭效应，克服相分离问题，因此它无疑能够成为未来重要的发展方向。如何通过树枝状分子结构引入主体材料功能基元并通过主体材料三线态能级调控实现非掺杂的树枝状磷光发光材料和如何对树枝状大分子进行功能化的设计，实现单一树枝状分子既具有发光性能，又具有平衡的载流子（电子和空穴）注入和传输能力，为高效单层器件应用和非掺杂器件应用提供材料基础，无疑具有挑战性。

（5）树枝状主体材料。鉴于金属有机配合物磷光材料应用于显示光电器件时必须与主体材料同步使用，因此要求磷光材料与主体材料的三线态能级相匹配，以实现主体材料三线态向磷光配合物三线态的能量转移和电荷限制。因此，磷光材料的性能发挥需要选择合适的主体材料，特别是三线态能级 T1 大于 3.0eV 的主体材料，以解决蓝光磷光材料的主体材料依赖性问题。

参 考 文 献

[1] Delort E, Darbre T, Reymond J L. J Am Chem Soc, 2004, 126: 15642～15643

[2] Li S, Szalai M L, Kevwitch R M, McGrath D V. J Am Chem Soc, 2003, 125: 10516～10517

[3] De Schryver F C, Vosch T, Cotlet M, Van der Auweraer M, Müllen K, Hofkens J. Acc Chem Res, 2005, 38: 514～522

[4] Mynar J L, Lowery T J, Wemmer D E, Pines A, Fréchet J M J. J Am Chem Soc, 2006, 128: 6334～6335

[5] Amama P B, Maschmann M R, Fisher T S, Sands T D. J Phys Chem B, 2006, 110: 10636～10644

[6] Lo S C, Burn P L. Chem Rev, 2007, 107: 1097～1116

[7] Katsuma K, Shirota Y. Adv Mater, 1998, 10: 223～226

[8] Louie J, Hartwig J F. J Am Chem Soc, 1997, 119: 11695～11696

[9] Satoh N, Cho J S, Higuchi M, Yamamoto K. J Am Chem Soc, 2003, 125: 8104～8105

[10] Cho J S, Takanashi K, Higuchi M, Yamamoto K. Synth Met, 2005, 150: 79～82

[11] Kimoto A, Cho J S, Ito K, Aoki D, Miyake T, Yamamoto K. Macromol Rapid Commun, 2005,

26：597～601

[12] Bettenhausen J，Strohriegl P. Adv Mater，1996，8：507～510

[13] Bettenhausen J，Grecztniel M，Jandke M，Strohriegl P. Synth Metal. 1997，91：223～228

[14] Sakamoto Y，Suzuki T，Miura A，Fujikawa H，Tokito S，Taga Y. J Am Chem Soc，2000，122：1832～1833

[15] Kwon T W，Alam M M，Jenekhe S A. Chem Mater，2004，16：4657～4666

[16] Wong M S，Kwok C C. Macromolecules，2001，34：6821～6830

[17] Wong M S，Kwok C C. Chem Mater，2002，14：3158～3166

[18] Pan J F，Zhu W H，Li S F，Zeng W J，Cao Y，Tian H. Polymer，2005，46：7658～7669

[19] Freeman A W，Koene S C，Malenfant P R L，Thompson M E，Fréchet J M J. J Am Chem Soc，2000，122：12385～12386

[20] Furuta P，Brooks J，Thompson M E，Fréchet J M J. J Am Chem Soc，2003，125：13165～13172

[21] Wang P W，Liu Y J，Devadoss C，Bharathi P，Moore J S. Adv Mater，1996，8：237～241

[22] Cha S W，Choi S H，Kim K，Jin J I. J Mater Chem，2003，13：1900～1904

[23] Pillow J N G，Halim M，Lupton J M，Burn P L，Samuel I D W. Macromolecules，1999，32：5985～5993

[24] Halim M，Pillow J N G，Samuel I D W，Burn P L. Adv Mater，1999，11：371～374

[25] Zhao L，Li C，Zhang Y，Zhu X H，Peng J B，Cao Y. Macromol Rapid Commun，2006，27：914～920

[26] Markham J P J，Namdas E B，Anthopoulos T D，Samuel I D W，Richards G J，Burn P L. Appl Phys Lett，2004，85：1463～1465

[27] Huang C，Zhen C G，Su S P，Loh K P，Chen Z K. Org Lett，2005，7：391～394

[28] Lo S C，Male N A H，Markham J P J，Magennis S W，Burn P L，Salata O V，Samuel I D W. Adv Mater，2002，14：975～979

[29] Anthopoulos T D，Frampton M J，Namdas E B，Burn P L，Samuel I D W. Adv Mater，2004，16：557～560

[30] Lo S C，Richards G J，Markham J P J，Namdas E B，Sharma S，Burn P L，Samuel I D W. Adv Funct Mater，2005，15：1451～1458

[31] Lo S C，Anthopoulos T D，Namdas E B，Burn P L，Samuel I D W. Adv Mater，2005，17：1945～1948

[32] Pu Y J，Harding R E，Stevenson S G，Namdas E B，Tedeschi C，Markham J P J，Rummings R J，Burn P L，Samuel I D W. J Mater Chem，2007，17：4255～4264

[33] Tsuzuki T，Shirasawa N，Suzuki T，Tokito S. Jpn J Appl Phys，2005，44：4151～4154

[34] Li S F，Zhong G Y，Zhu W H，Li F Y，Pan J F，Huang W，Tian H. J Mater Chem，2005，15：3221～3228

[35] Zhou G J，Wong W Y，Yao B，Xie Z Y，Wang L X. Angew Chem Int Ed，2007，46：1149～1151

[36] Ding J Q，Gao J，Cheng Y X，Xie Z Y，Wang L X，Ma D G，Jing X B，Wang F S. Adv Funct Mater，2006，16：575～581

[37] Ding J Q，LU J H，Cheng Y X，Xie Z Y，Wang L X Jing X B，Wang F S. Adv. Func. Mater.，2008，18：2754

双亲性偶氮聚合物自组装和光响应性研究进展

王晓工

（清华大学化学工程系高分子研究所 先进材料教育部重点实验室　北京　100084）

偶氮聚合物一般是指在分子主链或侧链中含有偶氮苯及其衍生物的聚合物[1~4]。偶氮苯及其衍生物通常有鲜艳的颜色，也被称为偶氮生色团，相关的聚合物也常称为含偶氮生色团的聚合物或含偶氮苯的聚合物等。含有脂肪族偶氮基团的聚合物也可称为偶氮聚合物。但这类聚合物一般不稳定，主要用来作为大分子引发剂等，有关的研究报道较少。因此，在此不做进一步讨论。偶氮苯及其衍生物在光的照射下，可以发生可逆的光致顺反异构反应。即在光的照射下，偶氮苯类分子可通过激发态从反式构型转变为顺式构型；在光或热的作用下，顺式构型又会逐步回复到反式构型[1,2]。由于反式和顺式异构体的几何形状与极性等存在明显差别，这种顺反异构反应可以触发聚合物在不同层次上的结构和性能变化，使聚合物表现出各种光响应性能[1,3,4]。偶氮化合物的顺反异构速率与分子结构有关，也与偶氮生色团周围的环境和条件有关。按照偶氮苯上的取代基不同，偶氮生色团可分为偶氮苯型、氨基偶氮苯型和假芪型三类[2]。偶氮苯型分子的顺式构型比较稳定，顺反异构化过程可用紫外-可见光谱检测。因此，偶氮苯型生色团常作为“分子探针”，用来原位检测生色团周围环境（如自由体积等）的变化。偶氮苯型生色团也可作为光开关或触发其他变化的光响应中心。氨基偶氮苯型或假芪型生色团在光的照射下，可发生快速的光致反-顺-反循环异构化。这个过程可导致聚合物更高层次的结构变化，如光致双折射和使材料发生形变等。即使偶氮生色团已回复到反式构型，这些高层次的结构变化仍可长时间保持。利用上述原理，通过采用不同的偶氮生色团，来设计不同的聚合物分子链和凝聚态结构等，可以得到具有各种光响应性的高分子材料。

已报道的偶氮聚合物的光响应性主要类型有光致黏度变化、光力学效应、光致可逆溶解、光致表面自由能变化、光致 pH 效应、光致渗透率变化、光致相变、光致二向色性和双折射、光致表面起伏光栅、光致薄膜弯曲和收缩等[1,3~10]。在这些光响应过程中，光驱动的变化范围涉及分子运动（如光致取向）、光致微区运动（如光致相变、命令表面等）、光致宏观质量迁移（如光致表面起伏光栅）等[4]。具有这些功能性的新材料在光存储、光记录、光开关、传感器、触发器等方面具有重要的应用前景，有关研究已经引起了国内外的广泛

关注。

分子自组装一般是指从一些特殊设计的分子出发，从低层次结构逐步自发构建高级结构的过程[11]。将自组装的原理和方法引入偶氮聚合物新材料的结构控制和制备，可进一步拓展偶氮聚合物研究和应用的范围。在得到性能更为优良的新材料的同时，可以开辟光响应性聚合物和自组装研究相结合的新领域。偶氮聚合物的自组装可通过偶氮聚电解质或双亲性偶氮聚合物来实现[12~18]。在偶氮聚合物中，引入可电离基团或亲水性基团可得到各种类型的偶氮聚电解质或双亲性偶氮聚合物。利用这些聚合物，通过自组装可得到各种微/纳米光响应性新材料。偶氮聚电解质和双亲性偶氮聚合物自组装可包括静电逐层自组装[12~14]、在选择性溶剂中的亲疏水自组装等[15~18]。根据聚合物结构的不同，在选择性溶剂中的自组装又可以分为利用嵌段共聚物的自组装[15,16]和利用多分散或无规共聚物的自组装[17,18]。利用嵌段共聚物在选择性溶剂中的自组装可以得到光响应性的胶束、囊泡等。随着可控自由基聚合等合成技术的快速发展，利用嵌段偶氮共聚物自组装制备微/纳米有序结构正在成为一个重要的研究方向。利用双亲性多分散均聚物或无规共聚物的自组装也可以得到各种光响应性的新材料。从某种意义上讲，这种包含多分散均聚物或无规共聚物的高次结构形成过程更好地体现了分子自动识别、从无序到有序的自组装特点。由于受篇幅的限制，本章将着重介绍这方面的研究进展。其他类型偶氮聚合物的自组装和光响应性研究可参看以上引用的文献和其他参考文献。

1. 双亲性偶氮聚合物合成及其在选择性溶剂中的自组装

双亲性偶氮聚合物的合成可以采用不同的方法。合成双亲性嵌段共聚物，可采用原子转移聚合（ATRP）[15]、可逆加成-断裂链转移聚合（RAFT）等[16]。对于合成线性双亲性多分散偶氮均聚物或无规共聚物，可采用聚合物后重氮偶合反应[19~23]、聚丙烯酰氯的功能化反应等[13]。对于合成超支化偶氮聚合物，可利用 AB_2 单体重氮盐的偶联反应合成等[24,25]。聚合物后重氮偶合反应是通过聚合反应先得到含苯胺残基的先驱聚合物，再通过先驱聚合物与重氮盐的重氮进行偶合反应合成各种双亲性偶氮均聚物或共聚物。这一制备方法可以避免偶氮生色团在聚合过程中的副反应，同时可以很便捷地在聚合物中引入各种类型的偶氮生色团[22]。作为其中一条最简便的合成途径，含苯胺残基的先驱聚合物可通过环氧单体与苯胺的缩聚得到[19~23]。在利用聚丙烯酰氯的功能化反应时，聚丙烯酰氯可通过丙烯酰氯的自由基聚合得到。将聚丙烯酰氯和各种带羟基的偶氮苯类分子进行反应，再通过水解反应使未反应的酰氯基团转变为羧基，可以得到各种类型的双亲性偶氮无规共聚物[13]。对于合成超支化偶氮聚合物来说，上述 AB_2 单体

重氮盐可以是分子中含两个重氮盐基团和一个苯胺残基的单体或含一个重氮盐基团和两个苯胺残基的单体。将这种单体滴加到极性有机溶剂中，可以直接生成超支化偶氮聚合物[24]。对于苯胺残基过量的单体，可通过在得到的超支化聚合物上的重氮偶合反应，在分子周边进一步引入各种亲水性基团[25]。

这些双亲性多分散偶氮均聚物和无规共聚物在选择性溶剂中可自组装形成形状和尺寸均匀的胶体球[17,18]。胶体球的形成过程是所谓的利用疏水聚集的自组装过程。在制备过程中，先将上述聚合物溶解在四氢呋喃（THF）等极性有机溶剂中，然后向此溶液中缓慢滴加纯净水，当体系中的水含量达到适当值时，再加入大量的水“冻结”体系中形成的聚集体结构。光散射研究、偶氮苯“分子探针”实验和对分离出的聚集体的电子显微镜观察等均说明，多分散偶氮聚合物胶体球的形成过程是一个由聚合物分子链疏水差别造成的逐步自组装过程。对于双亲性无规共聚物来说，聚合物存在着由于官能化程度不同而造成的亲水性的多分散性，同时疏水单元在聚合物链上的分布（序列结构）、相对分子质量和相对分子质量分布等因素均对聚合物在溶液中的溶解性有一定影响。对于双亲性多分散均聚物来说，由于相对分子质量不同，聚合物的溶解性也存在差别。在疏水聚集过程中，当溶剂体系中的水含量逐步增加时，最疏水的聚合物分子链或链段首先发生疏水聚集，形成初级聚集体。此时，溶剂体系对于大部分聚合物链仍具有较好的溶解性，形成的聚集体具有疏松的结构，同时大量的聚合物分子仍以“分散”的分子链形式存在于溶剂体系中。当体系中的水含量进一步增加时，“分散”在溶剂体系中的聚合物链按其疏水性的差别，逐步聚集到已经形成的初级聚集体上。同时，由于溶剂体系的溶解性逐步变差，聚集体逐步发生“塌缩”。当体系中的水含量进一步增加（如达到 80%，体积分数），自由体积的减小超过临界值，形成的胶体球结构被逐步“冻结”下来[17]。图 1 为胶体球形成过程的示意图，对应的 TEM 照片给出了一些不同水含量时得到样品的形貌。其中，图 1 中的（a）、（b）、（c）、（d）分别对应体系中水含量为 20%、30%、40%、50%（体积分数）时得到的样品的 TEM 图。当水含量为 20%时，几乎观察不到聚集体的形成。当水含量逐步增加时，偶氮聚合物通过自组装逐渐形成了聚合物胶体球。

聚合物胶体球有很多重要应用。单分散的聚合物胶体球可排列成二维和三维有序结构（胶体晶）。这些有序结构在光子晶体、传感器等领域具有十分重要的应用前景[26]。单分散的聚合物胶体球一般可通过乳液聚合来合成。但是含偶氮生色团的单体是自由基聚合的阻聚剂，很难用乳液聚合直接得到单分散聚合物胶体球。上述方法提供了一条制备偶氮聚合物胶体球的有效途径。

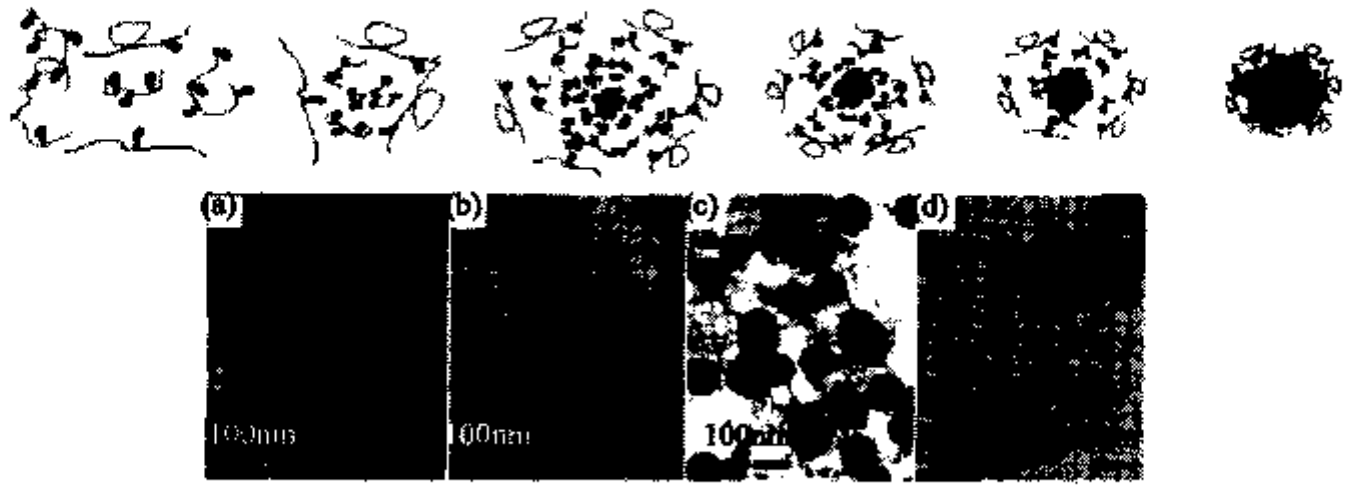
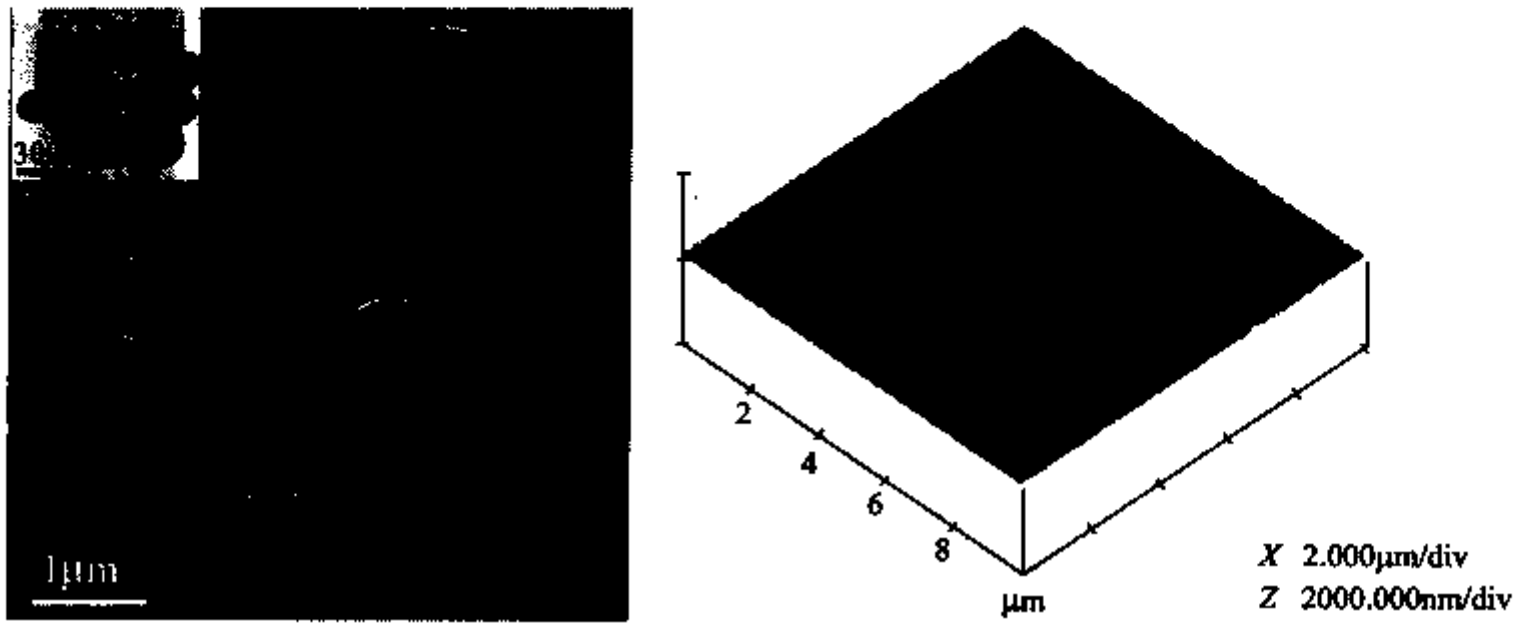


图 1 多分散双亲性偶氮聚合物在选择性溶剂中逐步形成胶体球的示意图（上图）；(a)、(b)、(c)、(d) 为溶剂体系中水含量为 20%、30%、40%、50%（体积分数）时，得到的样品的 TEM 图（下图）[17]

2. 偶氮聚合物胶体球的光致形变现象

由于含有偶氮生色团，偶氮聚合物胶体球可以表现出独特的光响应性行为。在 *p*-偏振干涉 Ar^+ 激光照射下，含假芪型偶氮生色团的胶体球可以发生明显的光致形变[27,28]。即在光照下，胶体球会沿激光偏振方向被拉长。图 2 给出光照 10 min 后，胶体球的 SEM 照片和 AFM 图，其中的插图为光照前胶体球的透射电镜照片。通过比较可以清楚地看到，胶体球由球形转变为椭球形。对变形胶体球的透射电镜观察进一步验证了偶氮聚合物胶体球发生了拉伸形变。当光照时间增加时，胶体球会沿着偏振光的方向继续被拉长。图 3 给出光照不同时间后，得到的聚合物胶体球的扫描电镜照片。研究结果显示，当光照时间增加到 15 min 时，胶体球进一步从椭球形转变成短棒状结构。可以用电子显微镜观察到的统计平均长轴短轴比（l/d）来表征胶体球形变的大小。其中，l 和 d 分别为用扫描电镜测定的 50 个胶体椭球长轴和短轴的平均值。光照 5 min 后，l/d 为 1.31；光照 12 min 后，l/d 为 2.03；当光照 15 min 后，l/d 为 2.35。实验表明，轴比随光照时间基本上成线性增长。上述现象可以用光场梯度力模型来进行解释。光场梯度力模型认为，由于光场强度的不同，偶氮生色团的偶极会受到从光亮处指向光暗处的光场梯度力作用，从而产生宏观质量迁移。该模型曾被用来解释表面起伏光栅的形成。其提出在表面起伏光栅的形成过程中，偶氮聚合物分子在光场梯度力作用下，发生了从干涉条纹的亮条纹处到暗条纹处的质量迁移，所形成的表面起伏光栅是这种宏观质量迁移的结果[4,10]。对于上述胶体球的形变，同样可以认为是光场在微/纳米尺度上使偶氮聚合物分子发生了迁移，观察到的胶体球形变是这种质量迁移的结果。



(a) (b)

图 2 *p*-偏振干涉 Ar^+ 激光照射 10 min 后，用扫描电镜观察到的偶氮聚合物胶体球形貌(a)，其中插图为此胶体球光照前的透射电镜照片。*p*-偏振干涉 Ar^+ 激光照射 5 min 后，用原子力显微镜观察到的偶氮聚合物胶体球形貌[27](b)；其中 *X* 和 *Z* 分别为图中的横坐标和纵坐标，*X* 的单位为每刻度 2.000 μm，*Z* 的单位为每刻度 2000.000nm。

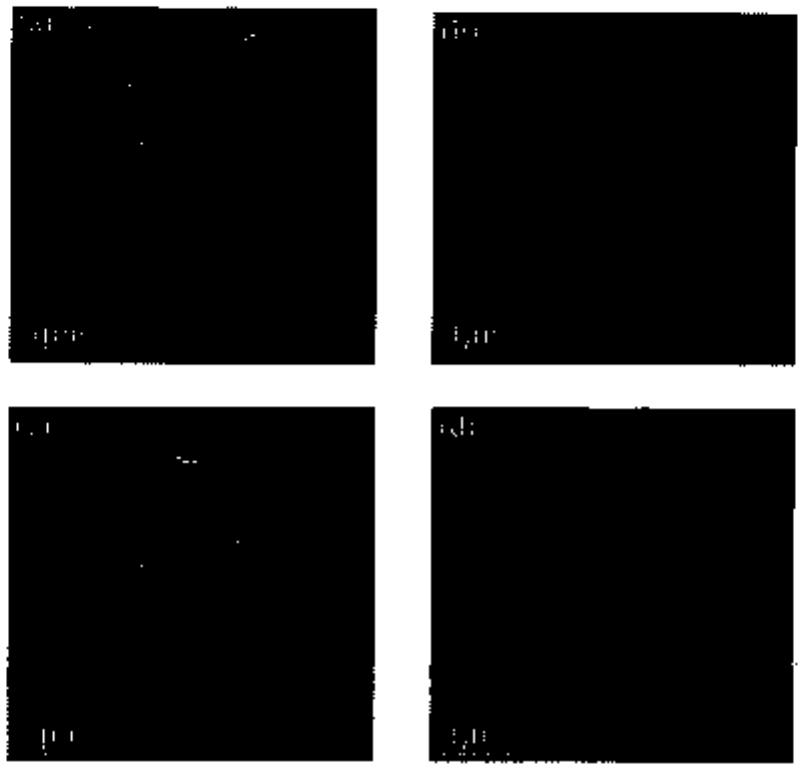


图 3 *p*-偏振干涉 Ar^+ 激光照射前和照射不同时间后，用扫描电镜观察到的偶氮聚合物胶体球的形貌

(a) 为光照前的胶体球；(b)、(c) 和 (d) 分别为光照 5 min、12 min 和 15 min 后的胶体球[27]

但目前尚不能完全解释的现象是：在均匀光强的单束偏振激光照射下，上述偶氮聚合物胶体球同样可以发生沿激光偏振方向的拉伸[28]。图 4 为 BP-AZ-CA

胶体球在单束激光照射前、后的电镜照片。由图 4 可以看出，胶体球同样沿激光偏振方向被明显拉长。随着光照时间的延长，偶氮聚合物胶体球的形变会进一步增加（图 5）。当光照时间为 20 min 时，胶体球的轴比可达到 2.35。胶体球的形变随光照时间线性增长。当采用两束偏振方向垂直的线偏振 Ar^+ 激光先后照射偶氮聚合物胶体球时，胶体球可发生沿两个方向上的拉伸形变。图 6 为先用某一偏振方向的单束 Ar^+ 激光照射 10 min，再用偏振方向与此垂直的光束照射 10 min 后，扫描电镜观察到的变形胶体球的形貌。由图 6 可以看到，胶体球沿两个方向均发生了拉伸形变。这一实验结果进一步说明，胶体球沿激光偏振方向被拉伸了。这一结果同时还说明，这种拉伸效果可叠加到同一个胶体球上。上述实验表明，在干涉偏振激光和单束偏振激光的照射下，分散的单个偶氮聚合物胶体球均可发生拉伸形变。但是对于利用垂直沉积方法得到的呈密堆积排列的二维偶氮聚合物胶体球阵列，这两种辐照形式却表现出不同的光致形变效果。图 7 为偶氮聚合物胶体球阵列在单束偏振激光和干涉偏振激光照射后的扫描电镜图。由图 7 可以看出，在单束偏振激光的照射下，所有的胶体球都发生了均匀的沿偏振方向的拉伸［图 7（a)］。与此明显不同，在干涉偏振激光照射后，只有在干涉光场亮条纹处的胶体球发生了明显的形变，在暗条纹处的胶体球基本没有发生变化［图 7（b)］。由于这两种形貌对电子的散射效果不同，所以在 SEM 图中只能观察到对应于干涉光场暗条纹处基本未变形的胶体球。

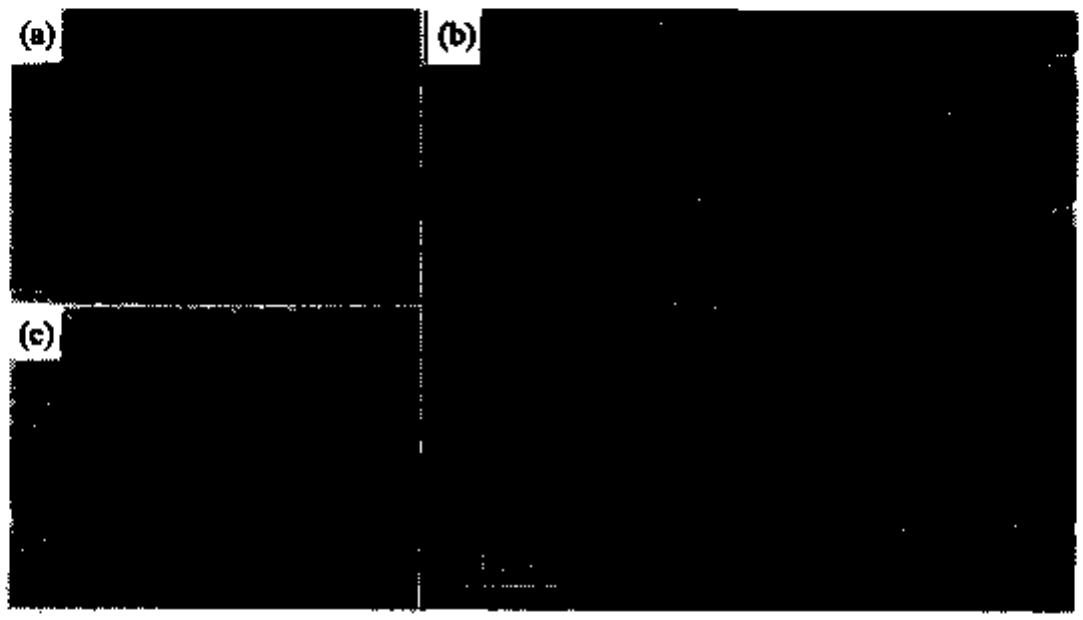


图 4 在单束线偏振 Ar^+ 激光照射前后，偶氮聚合物胶体球的透射电镜和扫描电镜照片

（a）光照前胶体球的 TEM 照片；（b）照射 10 min 后，变形胶体球的扫描电镜照片；（c）照射 15 min 后，变形胶体球的透射电镜照片 [28]



图 5 在单束线偏振 Ar^+ 激光照射前和照射不同时间后，偶氮聚合物胶体球的扫描电镜照片

(a) 光照前；(b) 照射 5 min 后；(c) 照射 10 min 后；(d) 照射 15 min 后；(e) 照射 20 min 后[28]



图 6 利用两束偏振方向垂直的线偏振 Ar^+ 激光分别照射 10 min 后，用扫描电镜观察到的变形胶体球形貌[28]

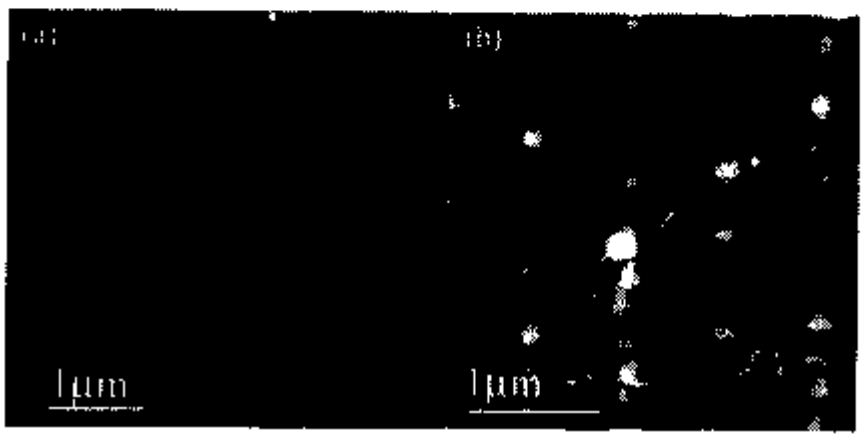


图 7 二维胶体球阵列被激光辐照后的扫描电镜照片

(a) 单束线偏振 Ar^+ 激光照射 15 min；(b) 干涉 *p*-偏振 Ar^+ 激光照射 20 min[28]

3. 偶氮聚合物胶体球阵列的光响应性和原位结构反转

利用微/纳米尺度单分散颗粒排列而成的有序结构在光子晶体、传感器等方面均有重要的应用前景[26]。制备二维和三维胶体球阵列的方法包括：利用毛细

管力的界面组装、直接转移在气-液界面形成的胶体球阵列、在各种力场下的沉积等。利用垂直沉积方法，光响应性偶氮聚合物胶体球可排列成二维有序阵列[29]。在偏振激光的照射下，胶体球阵列可表现出光致二向色性效应。即在线偏振光的照射下，胶体球中的偶氮生色团会垂直激光偏振方向取向排列。这一现象是由于光激发和顺反异构化的不对称造成的。即与激光偏振方向平行的偶氮生色团会不断被光激发到激发态，发生反式-顺式的异构化反应，而与偏振方向垂直的偶氮生色团基本上不被激发。大量反式-顺式-反式异构化循环后，偶氮生色团逐步采取与偏振方向垂直的取向[4]。由于在此实验中采用的偶氮聚合物的官能化程度较低，因此胶体球本身未发生明显的形变。上述偶氮聚合物胶体球二维阵列可以看成是一种具有分离存储单元的光敏介质。与偶氮聚合物薄膜不同，一个胶体球中偶氮生色团的取向不会对周围其他胶体球颗粒中偶氮生色团的取向造成影响。从理论上讲，采用高分辨率的激光束，可以将光信息存入到每一个胶体球中，从而大大提高光存储的密度。

上述偶氮聚合物胶体球阵列的另一个重要性能是可以在溶剂的作用下原位反转成多孔膜[30]。将偶氮聚合物胶体球阵列置于密闭容器的 THF 蒸气氛围中 6～8h，偶氮聚合物胶体球阵列可在原位发生结构反转形成多孔膜。图 8 为原位结构反转得到的偶氮聚合物多孔膜的扫描电镜照片和原子力显微镜图，其中的插图为溶剂处理前的胶体球阵列。从图 8 中可以看到，胶体球阵列在溶剂的作用下转变为具有规整排列孔的多孔膜。上述结构反转现象是一种聚合物链在溶剂诱导下的自组装过程。对嵌段聚合物胶束阵列和通过乳液聚合得到的具有核壳结构的乳胶粒阵列，类似结构反转的研究已有报道[31~33]。上述研究第一次观察到了一种均聚物形成的胶体球阵列同样可发生从胶体晶到多孔膜的结构反转。根据偶氮聚合

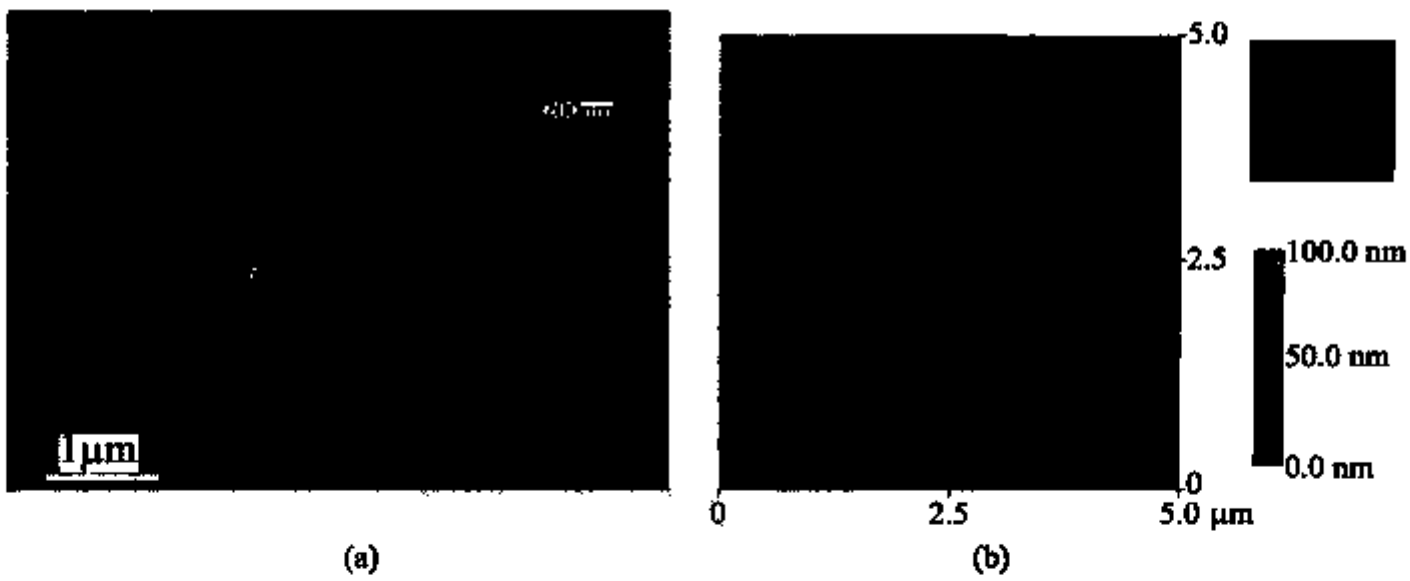


图 8 原位结构反转得到的偶氮聚合物多孔膜的扫描电镜照片（a），其中的插图为溶剂处理前的胶体球阵列的扫描电镜照片；原位结构反转得到的偶氮聚合物多孔膜的原子力显微镜图（b）[30]

物胶体球的形成过程，胶体球内核由最疏水聚合物组成，而外壳则由较亲水的聚合物组成。在极性溶剂 THF 的作用下，内核会发生溶胀，而外壳则发生聚集。上述选择性溶解的结果，使胶体球阵列发生原位结构反转。由于偶氮聚合物胶体球具有光致形变功能，通过上述结构反转过程，可以得到具有特殊形状孔的多孔膜。图 9（a）为激光照射 10 min 后二维胶体球阵列的扫描电镜照片，图 9（b）为此二维胶体球阵列通过溶剂处理后形成多孔膜的扫描电镜照片。从图 9 中可以看出，溶剂处理前的椭球形胶体阵列原位转变成具有规整排列椭圆孔的薄膜。通过常规方法一般很难得到这种具有非球形孔的聚合物多孔膜。

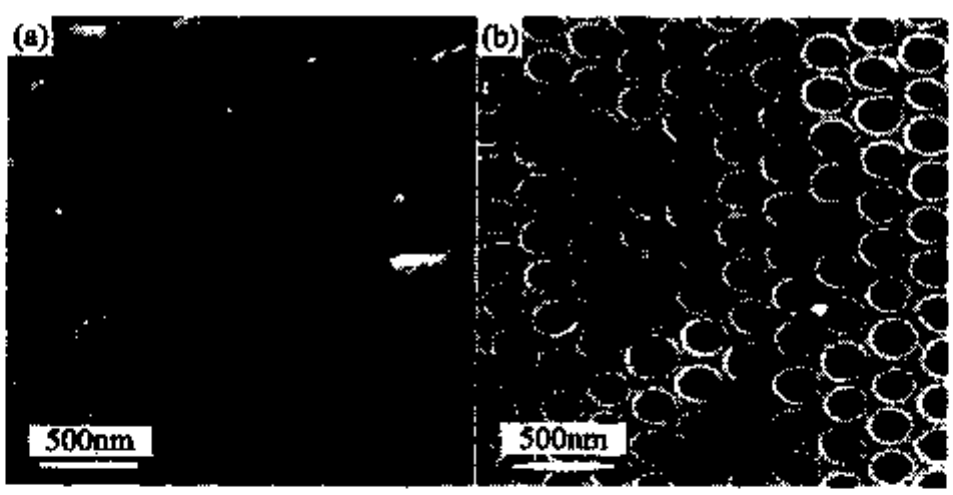


图 9　激光照射 10 min 后二维胶体球阵列的扫描电镜照片（a）和二维胶体球阵列通过溶剂处理后形成多孔膜的扫描电镜照片（b）[30]

4. 结　束　语

偶氮聚合物是一类具有光响应性和广泛应用前景的功能聚合物。双亲性多分散偶氮均聚物和无规共聚物在选择性溶剂中可自组装形成均匀的光响应性胶体球。通过垂直沉积等方法，偶氮聚合物胶体球可以进一步自组装形成有序的胶体球阵列。这类偶氮聚合物胶体球和胶体晶可表现出一些独特的性能，如胶体球的光致形变和光致二向色性、胶体球阵列原位结构反转转变为多孔膜等。其中，一些物理变化的机理目前还不完全清楚。对有关问题的深入研究有助于进一步认识光和偶氮聚合物相互作用的基本规律。同时，具有光响应性和光致形变功能的胶体球有望成为一类新的微/纳米功能材料。

参　考　文　献

[1] Kumar G S. Azo Functional Polymers: Functional group approach in macromolecular design. Lancaster Basel: Technomic Publishing Company Inc., 1993

[2] Rau H. In: Rabek J F. Photochemistry and Photophysics Vol. II. Boca Raton. FL: CRC Press, 1990.

119～142

[3] Xie S, Natansohn A, Rochon P. Recent developments in aromatic azo polymers research. Chem. Mater., 1993, 5: 403～411

[4] Natansohn A, Rochon P. Photoinduced motions in azo-containing polymers. Chem. Rev., 2002, 102: 4139～4175

[5] Rochon P, Batalla E, Natansohn A. Optically induced surface gratings on azoaromatic polymer films. Appl. Phys. Lett., 1995, 66: 136～138

[6] Kim D Y, Tripathy S K, Li L, Kumar J. Laser-induced holographic surface-relief gratings on nonlinear optical polymer films. Appl. Phys. Lett., 1995, 66: 1166～1168

[7] Finkelmann H, Nishikawa E, Pereira G G, Warmer M. A new opto-mechanical effect in solids. Phys. Rev. Lett., 2001, 87, 0155011～0155014

[8] Li M H, Keller P, Li B, Wang X G, Brunet M. Light-driven side-on nematic elastomer actuators. Adv. Mater., 2003, 15, 569～572

[9] Yu Y L, Nakano M, Ikeda T. Directed bending of a polymer film by light. Nature, 2003, 425: 145～145

[10] Yager K G, Barrett C J. All-optical patterning of azo polymer films. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2001, 5: 487～494

[11] Föster S, Plantenberg T. From self-organizing polymers to nanohybrid and biomaterials. Angew. Chem. Int. Ed., 2002, 41: 688～714

[12] Wang X G, Balasubramanian S, Li L, Jiang X L, Sandman D J, Rubner M F, Kumar J, Tripathy S K. Self-assembled seconde order nonlinear optical multilayer azo polymer. Macromol. Rapid Commun., 1997, 18: 451～459

[13] Wu L F, Tuo X L, Cheng H, Chen Z, Wang X G. Synthesis, photoresponsive behavior, and self-assembly of poly(acrylic acid)-based azo polyelectrolytes. Macromolecules, 2001, 34: 8005～8013

[14] Wang H P, He Y N, Tuo X L, Wang X G. Sequentially adsorbed electrostatic multilayers of branched side-chain polyelectrolytes bearing donor-acceptor type azo chromophores. Macromolecules, 2004, 37: 135～146

[15] Wang G, Tong X, Zhao Y. Preparation of azobenzene-containing amphiphilic diblock copolymers for light-responsive micellar aggregates. Macromolecules, 2004, 37: 8911～8917

[16] Su W, Zhao H, Wang Z, Li Y M, Zhang Q J. Sphere to disk transformation of micro-particle composed of azobenzene-containing amphiphilic diblock copolymers under irradiation at 436 nm. Euro. Polymer J., 2007, 43: 657～662

[17] Li Y B, Deng Y H, He Y N, Tong X L, Wang X G. Formation of photoresponsive uniform colloidal spheres from an amphiphilic azobenzene-containing random copolymer. Macromolecules, 2006, 39: 1108～1115

[18] Deng Y H, Li Y B, Wang X G. Colloidal sphere formation, H-aggregation, and photoresponsive properties of an amphiphilic random copolymer bearing branched azo side chains. Macromolecules, 2006, 39: 6590～6598

[19] Wang X G, Chen J I, Marturunkakul S, Li L, Kumar J, Tripathy S K. Epoxy-based nonlinear optical polymers functionalized with tricyanovinyl chromophores. Chem. Mater., 1997, 9: 45～50

[20] Wang X G, Kumar J, Tripathy S K, Li L, Chen J I, Marturunkakul S. Epoxy-based nonlinear op-

tical polymers from post azo coupling reaction. Macromolecules, 1997, 30: 219～225

[21] Wang X G, Yang K, Kumar J, Tripathy S K, Chittibabu K G, Li L. Heteroaromatic chromophore functionalized epoxy-based nonlinear optical polymers. Macromolecules, 1998, 31: 4126～4134

[22] Wang X G, Balasubramanian S, Kumar J, Tripathy S K, Li L. Azo chromophore-functionalized polyelectrolytes. 1. Synthesis, Characterization, and photoprocessing. Chem. Mater., 1998, 10: 1546～1553

[23] He Y N, Wang X G, Zhou Q X. Epoxy-based polymers: synthesis, characterization and photoinduced surface-relief-gratings. Polymer, 2002, 43: 7325～7333

[24] Che P C, He Y N, Zhang Y, Wang X G. Synthesizing hyperbranched azo polymer through azo-coupling reaction. Chem. Lett., 2004, 33 (1): 22～23

[25] Che P C, He Y N, Wang X G. Hyperbranched azo-polymers synthesized by azo-coupling reaction of an AB_2 monomer and postpolymerization modification. Macromolecules, 2005, 38: 8657～8663

[26] Xia Y N, Gates B, Yin Y D, Lu Y. Monodispersed colloidal spheres: old materials with new applications. Advanced Materials, 2000, 12: 693～713

[27] Li Y B, He Y N, Tong X L, Wang X G. Photoinduced deformation of amphiphilic azo polymer colloidal spheres. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127 (8): 2402～2403

[28] Li Y B, He Y N, Tong X L, Wang X G. Stretching effect of linearly polarized Ar^+ laser single-beam on azo polymer colloidal spheres. Langmuir, 2006, 22: 2288～2291

[29] Li Y B, Deng Y H, He Y N, Tong X L, Wang X G. Amphiphilic azo polymer spheres, colloidal monolayers, and photoinduced chromophore orientation. Langmuir. 2005, 21, 6567～6571

[30] Li Y B, Tong X L, He Y N, Wang X G. Formation of ordered mesoporous films from in situ structure inversion of azo polymer colloidal arrays. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128: 2220～2221

[31] Xu T, Stevens J, Villa J, Goldbach J T, Guarini K W, Black C T, Hawker C J, Russell T P. Block copolymer surface reconstruction, a reversible route to nanoporous films. Adv. Funct. Mater., 2003, 13: 698～702

[32] Yi D K, Kim D Y. Novel approach to the fabrication of macroporous polymers and their use as a template for crystalline titania nanorings. Nano Letters, 2003, 3: 207～211

[33] Chen Y Y, Ford W T, Materer N F, Teelers D. Facile conversion of colloidal crystals to ordered porous polymer nets. J. Am. Chem. Soc., 2000, 122: 10472～10473

聚合物太阳能电池有序体异质结界面

王汉夫　韩艳春

（中国科学院长春应用化学研究所　高分子物理与化学国家重点实验室　长春　130022）

现代社会的高速发展对于能源的需求越来越紧迫。寻求可持续供给的能源途径是当今社会面临的一个艰巨任务。太阳能是公认的绿色可持续能源，太阳能电池是对太阳能直接利用的能量转化器件，它可以高效地将光能直接转化为电能。目前，商业化单晶硅电池的能量转化效率已经达到 24%[1]，但由于成本较高，尚未能达到普及应用的程度。因此，寻求有效降低太阳能电池成本的制备方法对于今后太阳能电池的发展具有重要的意义。

制约无机太阳能电池成本的首要因素是半导体材料的制备及其加工工艺，而且大面积半导体材料的制备尤为困难。近年来，以有机半导体材料为基础的有机太阳能电池在这方面显示出强劲的竞争力。有机半导体材料的制备成本比无机硅晶体低得多，种类也比无机半导体丰富，并可通过分子设计获得所需性能；更为重要的是，有机半导体材料可以通过溶液加工来实现电池的制备，特别是近些年逐步发展起来的有机聚合物薄膜加工技术，如辊对辊印刷和喷墨打印技术等，都使大面积器件的制备成为可能。但尽管如此，有机太阳能电池也有许多问题尚未解决。单层有机太阳能电池目前的能量转化效率不到 0.1%，比无机单晶硅的效率（24%）低得多[2]。由此可见，有机太阳能电池无论在作用机理还是在性能提高上都还有很长的路要走。

国外对有机太阳能电池的系统研究始于 1906 年，早期的研究集中在以有机小分子染料为主，直到 1958 年，Spanggaard 等[2]将聚乙烯基咔唑（PVK）引入太阳能器件后，有机聚合物太阳能电池才正式地走上历史的舞台。从 20 世纪 70 年代到 20 世纪 90 年代，随着有机半导体材料的蓬勃发展，有机太阳能电池的研究取得了长足的进步。与此同时，太阳能电池的结构设计也发生了重大的改变，由单层结构模式转向双层异质结结构模式。进入 90 年代后，随着体异质结概念的提出，有机太阳能电池呈现出多元化的发展模式。新型染料/染料、染料/聚合物、聚合物/聚合物体异质结太阳能电池相继被报道，器件的能量转化效率得到进一步的提高。在这一时期，体异质结相界面的形貌调控成为研究热点，大量积累的实验结果进一步促成了器件结构的优化设计，分子异质结、纳米有序体异质结等先进设计概念也随之产生。目前，有机太阳能电池的能量转化效率已经达到

5%左右，与商业化的非晶硅太阳能电池的性能（6%～10%）已经十分接近。我国自 20 世纪 90 年代开始涉及有机太阳能电池的研究，目前国内有中国科学院化学研究所[3~5]、华南理工大学[6~8]、浙江大学[9~12]、西安交通大学[13,14]、长春应用化学研究所[15]、北京大学[16~18]、清华大学[19~21]、华东理工大学[22~24]等单位对有机太阳能电池的研究做出了大量的基础性工作，并在酞菁铜类、PPV 类和聚苯胺类共轭聚合物材料及相关器件的研制方面都有深入报道。

有机太阳能电池器件在结构上先后经历了几次重大的变革，这些变革体现了人们对有机太阳能电池的工作原理逐渐深入的认识过程。早期的有机太阳能器件是由单层有机半导体材料构成的，结构上仿照了无机太阳能电池的设计。但很快人们就意识到单层有机太阳能电池存在的问题。有机半导体材料与无机半导体材料最大的区别在于激发子束缚能上的巨大差异[25]。在许多无机半导体材料中，激发子束缚能小于室温下的热能，因此可以在任意条件下跨越带隙激发形成自由载流子。有机半导体材料的激发子束缚能一般高于 KT（约 1 个数量级），其结果是在激发过程中仅形成激发子而非自由载流子[26]。这一区别对于有机太阳能电池是至关重要的。无机半导体材料仅靠光吸收诱导就能产生自由载流子，而有机材料则必须通过额外的作用机理来释放激发子才能形成类似的效果。D（给体）-A（受体）界面是有机半导体材料中一个释放束缚的电子/空穴电对非常成功的办法[27]。这一界面形成于两种具有不同价带和导带的有机半导体材料之间。给体材料具有最低的离子势，而受体材料具有最大的电子亲和势。当光活性层产生一个激发子后，这个激发子假如可以达到 D-A 界面，那么电子就会进入受体相而空穴则会进入给体相。这之后，只要电极材料的功函合适，电子或空穴在相内分别向各自的电极迁移。1986 年，Tang[28]首次阐述了应用异质结连接的双层有机半导体器件的光伏效应。在 AM2 模拟下，双层薄膜有机光伏电池的能量转化效率达到 1%，填充因子达到 0.65。这一研究成果奠定了有机太阳能电池的研究基础，为后来的研究提供了新的切入点。

D-A 双层有机太阳能电池的工作原理可以用图 1 所示的示意图来描述。

光子经透明 ITO 电极进入半导体层，其能量被吸收后使基态电子激发形成激发子，激发子在回到基态前向 D-A 界面迁移，达到界面层之后在内建电场的作用下分解产生电子和空穴，即载流子，载流子随后向各自电极转移，在达到电极后完成能量转化过程。这一过程的内部量子效率 η_{EQE} 可以表示为

$$\eta_{EQE} = \eta_A \eta_{EQ} \eta_{CC} \tag{1}$$

式中，η_A 为光子的吸收效率；η_{EQ} 为激发子的扩散效率，即光生激发子在回到基态前到达 D-A 界面的概率；η_{CC} 为载流子聚集效率，即光生载流子到达各自电极的效率。由此可见，器件能量转化效率的提高有赖于光子吸收、激发子扩散和载流子聚集这三个方面效率的改善。

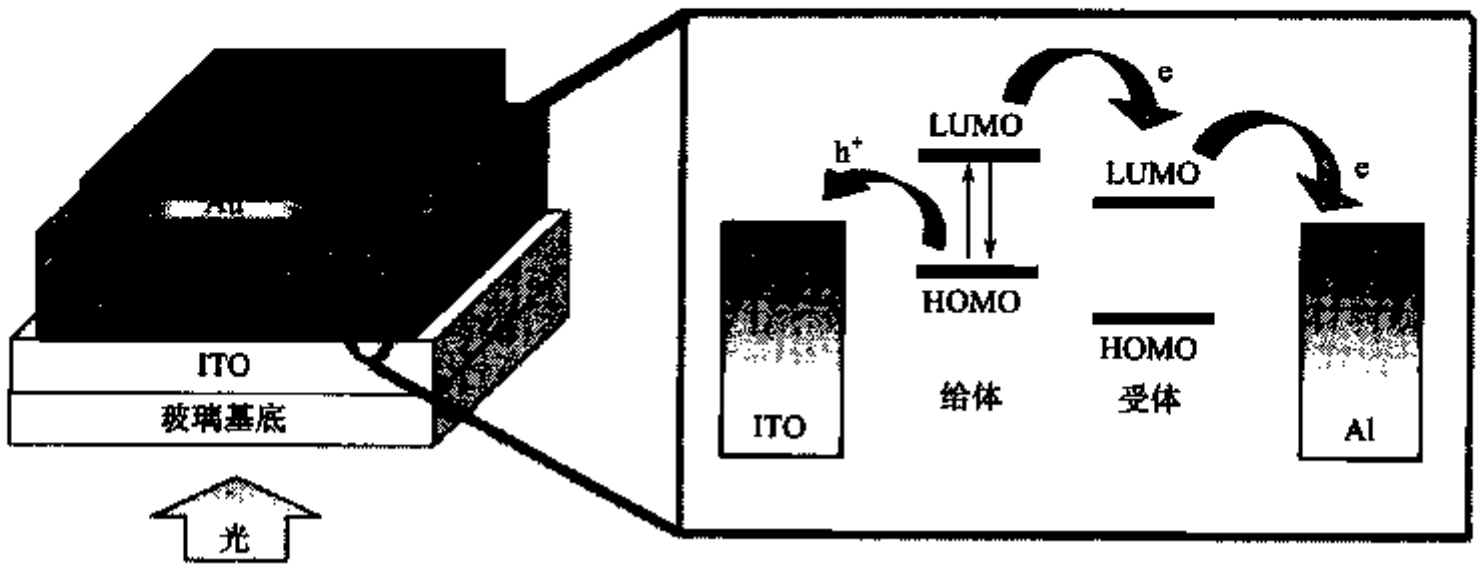


图 1 MEH-PPV/C_{60}双层异质结器件结构及其工作原理

η_A 的提高客观上要求有效吸收层的厚度尽可能大，但在另一方面，由于受激发子扩散距离的限制（对于有机半导体材料而言一般只在 10 nm 左右[29~31]），η_{EQ}的提高则要求半导体层的厚度尽可能地小，这一互相矛盾的需求对于双层结构的器件来说是难以解决的。

1995 年，Yu 等[49]和 Halls 等[50]提出了基于两种有机半导体材料共混的体异质结制备方案。这种方案巧妙地利用了共混材料的相分离构筑了大量的 D-A 界面，从根本上解决了薄膜厚度与激发子扩散距离之间的矛盾。由于共混相分离的相区尺寸在几百纳米到几十微米之间，相界面的绝对面积远远超过双层体异质结界面的数值，相区内部的激发子向界面迁移的路径也因此被大大缩短。在相同厚度下，共混异质结内部激发子扩散效率明显升高，器件整体性能大幅度上升。体异质结方案的提出成功地解决了激发子扩散效率的问题，使纯有机材料太阳能电池器件工作效率的最好记录提高到 5%。但是尽管如此，共混异质结结构还远未达到完美的程度。有机半导体材料在分子组成和形态结构等诸多方面的多样性为共混异质结工作效率的提高带来了多重影响因素。在过去的几年中，科研人员对体异质结的 D-A 界面调控进行了大量的研究，主要是通过调控共混体系的热力学（包括组分的 Flory-Huggins 相互作用参数 χ、组成比例以及与溶剂间的相互作用[32~42]）及动力学（包括溶剂挥发速率及退火处理等[43~48]）参数，对材料的相分离形貌进行调节，希望获得更高的 D-A 界面比例，以提高激发子的分离效率。随着研究的深入，人们逐渐意识到通过共混方式得到的体异质结结构仍然存在一些关键问题，而且这些问题限制了器件效率进一步的提高。首先，共混结构体系往往伴随材料的宏观相分离行为，其相区的特征尺寸在微米级左右，相对于激发子的扩散距离而言，这一尺寸仍然较大，因而 D-A 界面比例有进一步提升的空间；其次，相分离在某种程度上破坏了给体或受体材料的连续性，形成多

个与电极分离的死点缺陷，导致一部分载流子不能有效地被收集到电极的表面，造成 η_{CC}的下降。

为了有效抑制宏观相分离，提高 D-A 界面比例，人们引入了分子异质结的概念[2]。分子异质结是将给体分子与受体分子通过价键连接在同一个分子的异质结结构。由于分子内给受体键接单元的限定作用，给体与受体相间的宏观相分离被有效地抑制。根据给体与受体键接方式的异同，分子异质结可分为双通路（double-cable）型和嵌段共聚物型。其中，双通路型分子异质结利用给体分子作为分子的主链，形成平行于分子链伸展方向上空穴传输的通路，受体分子（一般为 C_{60}衍生物）则以侧链的方式接枝到给体分子的主链上，通过侧链间的相互作用形成电子传输通路。2001 年，Janssen[51]率先尝试了对双通路分子异质结太阳能电池的研究。他们利用烷基取代的 PPV 作为主链，将 C_{60}衍生物侧挂于 PPV 主链之上构成 PPV-C_{60}分子异质结[52]。以 ITO 和 Al 分别作为阳极和阴极，制备了太阳能器件。器件的开路电压为 830mV，短路电流为 420 $\mu A/cm^2$（AM1.5 100 mW/cm^2），填充因子为 0.29，最大量子转化效率仅为 6%（480 nm）。Zhang 等[53]设计了一种聚噻吩-C_{60}双通路分子异质结体系，但他们获得的器件效率也并不高（填充因子为 0.25，能量转化效率为 0.6%，505 nm 单色光，0.1 mW/cm^2）。导致双通路分子异质结能量转化效率较低的主要因素在于分子结中受体分子的组成含量较低。为了能获得较为理想的溶解性能，给体分子的接枝密度需要控制在一定比例之下，但较低的给体分子含量不能保证异质结内电子通路的畅通。在共混体系中，最为理想的给受体比例约为 1∶4，而双通路的比例（约 1∶0.5）显然满足不了这种需求。

嵌段共聚物分子异质结给受体分子比例的调控就显得更为灵活。嵌段共聚物分子异质结在结构上也可以划分为两类：一类是以主链共轭的刚性分子为分子链主体结构的刚性嵌段分子。这一类分子的特点是改变聚合单体的取代基性质，就可以控制分子链段的 HOMO 和 LUMO，使其表现出给体或受体的半导体性质。典型的结构，如 Krebs 等[54]报道的苯基聚乙炔-*b*-五氟苯基聚乙炔嵌段体系，Sun 等[55]报道的-D-B-A-B-型 PPV 交替嵌段体系等。值得一提的是，Sun 等设计的-D-B-A-B 型嵌段共聚物不仅可以有效地避免宏观相分离的产生，而且在经过退火处理后异质结内部还能够形成三维有序的晶态结构[56]，这些因素的生成对激发子的分离和载流子的聚集都是有益的。但由于这类分子异质结带隙结构在很大程度上依赖于取代基的性质，而其调控能力又十分有限，因此其相应的器件性能并不理想（能量转化效率<1%）。另一类嵌段分子异质结则是建立在活性聚合技术基础上的柔性链嵌段共聚体系。典型的结构，如 Hadziioannou 等[57]报道的基于 PPV 和 C_{60}衍生物的棒-线嵌段共聚物 PPV-*b*-P（S-stat-C_{60} MS）以及 Thelakkat 等[58]报道的基于乙烯基三苯胺和嵌二萘衍生物的线-线嵌段共聚物

PvTP-*b*-PPerAcr 等。Hadziioannou 利用刚性 PPV 齐聚物链段引发对氯甲基苯乙烯的活性聚合，再进一步将 C_{60} 接枝到苯乙烯的侧链上，制备得到了以 PPV 为电子给体、C_{60} 接枝的苯乙烯为电子受体的嵌段共聚物分子异质结。在对嵌段共聚物动态光致荧光性质研究的过程中发现，含有 C_{60} 的嵌段共聚物表现出强烈的荧光猝灭效应。其荧光衰减时间（50 ns）比相应的未接枝 C_{60} 的共聚物(～2 ns)低得多，荧光发射强度也降低了近 3 个数量级。这些证据表明，PPV 与 C_{60} 之间形成了高效的、快速的电子转移通道。实验表明，这种嵌段共聚物分子异质结器件的能量转化效率比共混结构器件的高近 40 倍。这种性能上的显著改善在 Thelakkat 报道的 PvTP-*b*-PPerAcr 嵌段共聚物中也有体现。作者利用稳定氮氧自由基引发的活性聚合方法成功地将乙烯基三苯胺在茴香醚中聚合，得到大分子引发剂，并在邻二氯苯中实现了嵌二萘双酰亚胺丙烯酰胺衍生物的聚合。对 PvTP 和 PPerAcr 均聚物电化学性质的研究结果表明，PvTP 的 HOMO 为 −3.65 eV，PPerAcr 的 LUMO 为−5.23 eV，HOMO 与 LUMO 的带隙间隔为 1.58 eV。这就意味着材料有可能为器件带来理想的断路电压。另外，PPerAcr 模型化合物的 HOMO-LUMO 能带间隙（2.32 eV）比理想太阳能波段对应的带隙（1.2～1.5 eV）还是略显偏高。从整体上看，PvTP-*b*-PPerAcr 嵌段共聚物仍不失为一种理想的异质结材料。嵌二萘双酰亚胺是一种易于形成 π-π 堆叠效应的平面 π 电子体系。对 PPerAcr 的广角 X 射线研究表明，除了在衍射强度上稍显退化以外，PPerAcr 的衍射花样基本上与纯单体的衍射结果一致。相邻嵌二萘分子的层间距只比石墨大 0.1Å。这说明，即使是以侧链的方式接枝于聚丙烯酸的主链上，嵌二萘的结晶仍然十分完美。在有机太阳能电池中，受体材料的结晶不仅可以提高电子传输的效率，而且由于高度有序的空间排列，分子的吸收/发射光谱也将受到相应的影响。从 PPerAcr 的 UV-Vis 与单体的对比中不难发现，PPerAcr 的吸收峰明显宽化且伴随着最大吸收强度峰位的迁移，荧光发射光谱证明 PPerAcr 中发生了明显的猝灭效应；同时，发射峰的峰位也向高波长的波段区红移。这些现象说明，嵌二萘分子的聚集不仅可以实现电子的有效转移，而且这种转移将有可能发生在分子内而非分子间。上述证据表明，PPerAcr 的分子聚集特征不同于其在单体状态下的情况，通过相邻结构基元间的 π-π 堆叠作用，聚合物比单体嵌二萘具有更为优越的光电特性。嵌二萘含量大于 60%的 PvTP-*b*-PPerAcr 嵌段共聚物从熔融态退火后能够自发地形成纳米线状的微相分离结构。嵌二萘的 π-π 堆叠结晶被认为是形成相分离形貌的主要驱动力。微相分离结构的存在极大地提高了器件的性能。同相似结构共混体系相比，嵌段共聚物的断路电压（嵌段：865 mV；共混：525 mV）、短路电流（嵌段：0.19 mA/cm^2；共混：0.028 mA/cm^2）及能量转化效率（嵌段：0.07%；共混：0.007%）都有较大幅度的提升。

Hadziioannou 和 Thelakkat 的研究结果证明了嵌段结构的分子异质结在调控

D-A 界面结构上的优势。但仍需要注意的一个问题是，嵌段共聚物分子异质结能量转化效率的绝对值仍然很低。这其中最为关键的环节在于嵌段共聚物微相分离形态的控制。由于嵌段共聚物在水平方向上存在一定的微相分离概率，因此即便异质结的 D-A 界面比例有所上升，在垂直于基底方向上的导流通路仍然是不连续的。嵌段共聚物分子异质结只有在解决载流子通路连续性的基础上才有可能大幅度提高器件的综合性能。

在对高效异质结结构的探索过程中，McGehee 等[59~61]提出一种理想的异质结结构模型。这种有序体异质结的结构可以通过图 2 来描述。

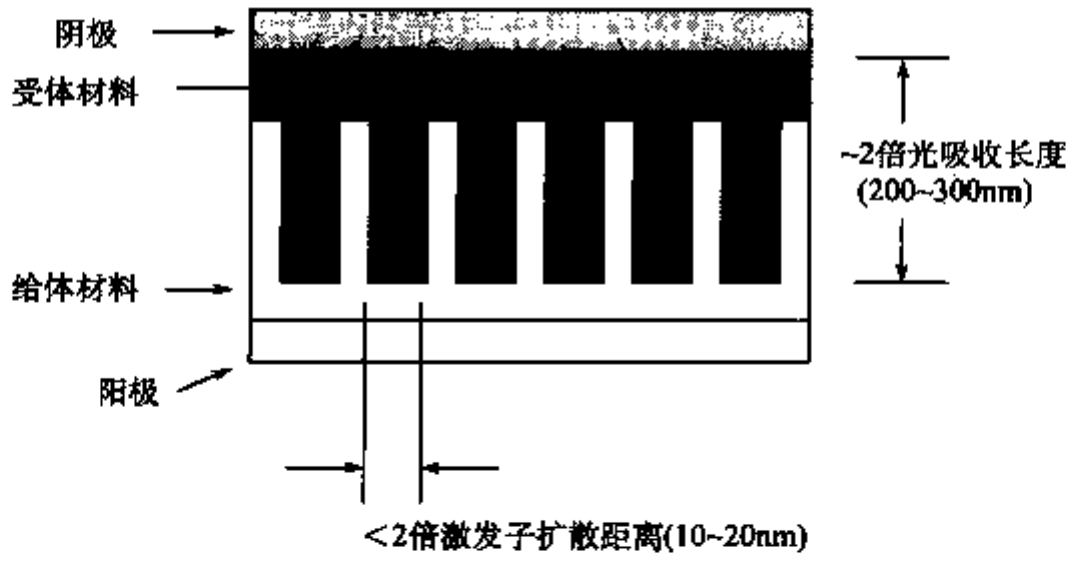


图 2　有序体异质结结构的设想结构

给体材料与受体材料在半导体层的内部形成垂直方向上的互穿结构，互穿结构的尺度控制在 20 nm 左右，整个半导体层的厚度控制在 200～300 nm 的范围内。这种结构的几个优点非常明显：首先，互穿结构的尺寸可以通过微加工手段控制在 10～20 nm 尺度，保证每一个激发子的生成点落在有效扩散距离之内；其次，垂直方向上的互穿结构保证了载流子传输通路的连续性，避免了孤立相的出现，最大限度地降低了载流子回到基态的可能性；最后，互穿结构在纵向上的尺寸可以方便地调控，不受半导体层厚度的限制，能满足对太阳光的最大吸收。

有序体异质结概念具有非常诱人的前景，但要实现对有机半导体材料的微有序加工，目前的手段还是十分有限的。以光刻为代表的自上而下加工技术暂时还无法实现 20 nm 尺度上的有序结构的制备。利用自下而上技术，如嵌段共聚物的自组装等，虽然可以实现微结构的有序化，但正如前面所述，在垂直方向上的载流子通路还是无法保证的。

最近，Huck 等[62]和 Friend 等[63]报道了一种基于聚合物刷的体异质结制备路线。他们利用活性聚合的办法将给体分子以高密度生长的聚合物刷方式接枝到高功函电极（ITO）的表面。由于接枝密度较高，给体分子形成的聚合物链被迫

采取伸展构象。在此基础上，利用溶剂溶胀，将直径为 26～28 nm 的 CdSe 纳米晶吸附在聚合物刷内部并与给体分子间形成配位。通过对比相似体系共混结构太阳能器件的性能，他们发现，聚合物刷结构器件的电流密度比共混结构器件的电流密度高 3 个数量级。这一结果说明，聚合物刷结构的体异质结能够有效地提高载流子的聚集效率。聚合物刷取向生长的特点使给体材料保持了垂直于基底方向上载流子传输通路的连续性，降低了载流子回到基态的概率。这与前面提到的理想有序体异质结对垂直于基底方向上相连续性的需求吻合。从这一结果不难看出，聚合物刷作为体异质结结构具有相当大的优势。除此之外，聚合物刷体异质结还具备以下几个方面的优势：

（1）聚合物刷的合成与制备十分灵活，通过合理的设计手段，可以制备出厚度不同的给体层。控制接枝点的密度可以在一定程度上控制聚合物刷的构象状态，使之由松散的蘑菇状过渡到紧密排列的发状；此外，还可以由此获得具有特定功能性质的嵌段共聚物刷，这为调控器件的整体性能提供了较大的余地。

（2）聚合物刷是一端锁定的分子结构，从刷的顶端到刷的根部表现出梯度变化的作用势垒，这样既保证了受体分子向刷内部的有效扩散，也限制了给体相与阳极基底的过分接触。

（3）聚合物刷的分子链构象能够对溶剂的作用产生响应，对于具有双亲性链段的嵌段共聚物刷这一点尤为明显。借助于溶剂与嵌段分子间的相互作用关系，可以适当地调控刷表面的形貌特征，提高与受体材料间的复合性能。

当然，聚合物刷作为体异质结材料也有一些自身的缺陷需要克服，也可以将其归纳为以下几个方面：

（1）目前，大多数可控聚合所能制备的分子材料都是基于双键自由基聚合的基础上的，对于主链共轭型分子而言，只能通过接枝的办法接到电极的表面。大多数双键型有机半导体分子的能带间隙较宽，这限制了光活性层对光能的有效吸收，因而导致了器件的效率低下。

（2）聚合物刷的垂直生长特性虽然可以保证异质结在纵向上对 D-A 界面的调控，但是在横向上对微相分离形态的控制相对较弱，这在一定程度上可能会降低 D-A 界面的比例，从而降低了激发子分离形成载流子的效率。

（3）聚合物刷体异质结侧面微相分离结构的调控不同于普通共混结构的情况，其表征手段也受到一定的限制。

目前，以聚合物刷为研究对象的有机太阳能电池的相关报道很少，因此系统研究聚合物刷结构、组成以及形态等因素对器件性能的影响对于有机太阳能器件研究的发展具有重要价值。在这方面，嵌段共聚物刷也许会给人们带来更多的发现。嵌段共聚物刷是聚合物刷的一种拓展，以活性聚合手段制备功能多样的嵌段共聚物刷已有许多报道[64]，但在有机半导体材料研究方面还不多见。嵌段共聚

物刷区别于单层刷的一个优点是它灵活的结构响应性特征。改变接枝密度、嵌段长度、组成比例、溶剂特性等可以诱导形成多种新颖的、结构规则的微观结构。理论[65]和实验[66~68]上的结果有力地支持了这一学术观点。Chen 和 Jen 等[69]曾报道了一种接枝于玻璃基底上的有机光电分子嵌段刷。他们首先利用活性聚合的手段制备了聚芴-*b*-甲基丙烯酸缩乙二醇酯-*b*-甲基丙烯酸三丙氧基硅基丙酯（PF-*b*-PPEGMA-*b*-PPOPS）三嵌段共聚物。共聚物中 PPOPS 是侧链带有三硅氧烷官能团的链段，可与处理过的带有羟基的基底表面复合，形成接枝结构。PF-*b*-PPEGMA 两嵌段构成刷的链结构。PF 是一种刚性特征的光电活性分子，以酯键连接在刷的末端。研究表明，溶剂的处理能够有效地控制刷的表面和内部形貌。例如，甲苯是 PF 和 PPEGMA 的共溶剂，以甲苯处理后的表面起伏低（粗糙度为 1.45 nm），PF 和 PPEGMA 相均匀地分布。但以甲醇处理的表面则呈现出块状的大尺寸聚集体形貌，表面粗糙度上升至 6.97 nm。AFM 相图表明，刷的表面 PPEGMA 占据了大部分面积。表面粗糙度的产生是由于 PF 链段向下运动后聚集造成的。XPS 的研究结果证明了这一观点。光致发光谱研究更进一步说明了 PF 链段的聚集特征。经过甲苯处理后的刷在 420 nm 和 440 nm 处显示出 PF 的特征峰，加入甲醇后，在 188～475 nm 处产生了一个新的峰，这个峰的强度随甲醇比例的上升而逐步增强。Chen 等的研究结果表明，嵌段聚合物刷的表面和内部相分离特征可以通过简单的手段加以调控。那么，体异质结的 D-A 界面是否也可以借此来加以调控？这种单维方向上微相分离的调控是否会更加有效地在抑制宏观相分离的基础上形成更多的 D-A 面？因而，可以通过功能嵌段共聚物刷构筑聚合物太阳能电池的有序本体异质结界面，以便解决光谱响应与太阳光地面辐射不匹配、载流子在势场中的迁移率以及载流子的电极收集效率等制约有机太阳能电池性能的瓶颈问题。

参 考 文 献

[1] Green M A, Emery K D, King L, Igari S, Warta W. Prog. Photovolt. Res. Appl., 2003, 11: 347～349

[2] Spanggaard H, Krebs F C. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2004, 83: 125～146

[3] Zhou E J, Tan Z A, Huo L J, He Y J, Yang C H, Li Y F. J. Phys. Chem. B, 2006, 110: 26062～26067

[4] Hou J H, Tan Z, He Y J, Yang C H, Li Y F. Macromolecules, 2006, 39: 4657～4662

[5] He C, He Q G, He Y J, Li Y F, Bai F L, Yang C H, Ding Y Q, Wang L X, Ye J P. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2006, 90: 1815～1827

[6] Liu P, Li Q, Huang M S, Pan W Z, Deng W J. Appl. Phys. Lett. 2006, 89: 213501

[7] Wang F, Luo J, Yang K X, Chen J W, Huang F, Cao Y. Macromolecules, 2005, 38: 2253～2260

[8] luo J, Hou Q, Chen J W, Cao Y. Synth. Met., 2006, 156: 470～475

[9] Lu S L, Niu J F, Li W, Mao J W, Jiang J X. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2007, 91: 261～265

[10] Yuan W Z, Sun J Z, Dong Y Q, Haussler M, Yang F, Xu H P, Qin A J, Lam J W Y, Zheng Q, Tang B Z. Macromolecules, 2006, 39: 8011～8020

[11] Cao J, Sun J Z, Shi G Q, Chen H Z, Zhang Q L, Wang D J, Wang M. Mater. Chem. & Phys., 2003, 82: 44～48

[12] Yang Z L, Chen H Z, Shi M M, Pan C, Wang M. Mater. Sci. & Eng. B, 2005, 122, 211～217

[13] Fan S Q, Li C J, Yang G J, Zhang L Z. Rare Met., 2006, 25, 163～168

[14] Lu K Q, Zhao W, Yang Y L, Chen G D, Xu J J, Zhang Y P, Hou X. Optical Materials, 2005, 27: 1845～1850

[15] Zhao Y, Xie Z Y, Qu Y, Geng Y H, Wang L X. Appl. Phys. Lett., 2007, 90: 043504

[16] Wang Z S, Li F Y, Huang C H, Wang L, Wei M, Jin L P, Li N Q. J. Phys. Chem. B, 2000, 104: 9676～9682

[17] Yao G J, Wang B Q, Dong Y P, Zhang M F, Yang Z H, Yao Q L, L Yip J W, Tang B Z. J. Polym. Sci. A, 2004, 42: 3224～3229

[18] Cao T B, Wei L H, Yang S M, Zhang M F, Huang C H, Cao W X. Langmuir, 2002, 18: 750～753

[19] He X Z, Zhou Y X, Zhou Y L, Wang L X, Li T K, Bi Z C, Zhang M H, Shen T. J. Mater. Chem., 2000, 10: 873～877

[20] Fan B, Wang P, Wang L D, Shi G Q. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2006, 90: 3547～3556

[21] Huang S P, Liao J L, Tseng H E, Jen T H, Liou J Y, Chen S A. Synth. Met., 2006, 156, 949～953

[22] Hua J L, Meng F S, Ding F, Li F Y, Tian H. J. Mater. Chem., 2004, 14: 1849～1853

[23] Meng F S, Chen K C, Tian H, Zuppiroli L, Nuesch F. Appl. Phys. Lett., 2003, 82: 3788～3790

[24] Hua J L, Meng F S, Li J, Ding F, Fan X, Tian H. Euro. Polym. J., 2006, 42: 2686～2694

[25] Bube R H. In Photoelectronic Properties of Semiconductors; Cambridge University Press: Cambridge, 1992

[26] Mozer A J, Sariciftci N S. Comptes Rendus Chimie, 2006, 9: 568～577

[27] Benanti T L, Venkataraman D. Photosynth. Res., 2006, 87: 79～81

[28] Tang C W. Appl. Phys. Lett., 1986, 48: 183～186

[29] Yoshino K, Hong Y X, Muro K, Kiyomatsu S, Morita S, Zakhidov A A, Noguchi T, Ohnishi T. Jpn. J. Appl. Phys. Part 2, 1993, 32: 357～360

[30] Halls J J M, Pichler K, Friend R H, Moratti S C, Holmes A B. Appl. Phys. Lett., 1996, 68: 3120～3122

[31] Haugeneder A, Neges M, Kallinger C, Spirkl W, Lemmer U, Feldmann J. Phys. Rev. B, 1999, 59, 15346

[32] Hummelen J C, Knight B W, LePeq F, Wudl F, Gao J, Wilkins C L. J. Org. Chem., 1995, 60: 532～538

[33] Mozer A, Denk P, Scharber M, Neugebauer H, Sariciftci N S, Wagner P, Lutsen L, Venderzande D. J. Phys. Chem. B, 2004, 108: 5235～5242

[34] Padinger F, Rittberger R S, Sariciftci N S. Adv. Funct. Mater., 2003, 13: 85～88

[35] Waldauf C, Schilinsky P, Hauch J, Brabec C J. Thin Solid Films, 2004, 451～452: 503～507

[36] Al-Ibrahim M, Ambacher O, Sensfuss S, Gobsch G. Appl. Phys. Lett., 2005, 86: 201120

[37] Reyes-Reyes M, Kim K, Carrolla D L. Appl. Phys. Lett., 2005, 87: 083506

[38] Ma W, Yang C, Gong X, Lee K, Heeger A J. Adv. Funct. Mater., 2005, 15: 1617～1622

[39] Rispens M T, Meetsma A, Rittberger R, Brabec C J, Sariciftci N S, Hummelen J C. Chem. Commun., 2003, 17: 2116～2118

[40] Martens T, D'Haen J, Munters T, Beelen Z, Goris L, Manca J, D'Olieslaeger M, Vanderzande D, Schepper L D, Andriessen R. Synth. Met., 2003, 138: 243～247

[41] Yang X, van Duren J K J, Janssen R A J, Michels M A J, J. Loos. Macromolecules, 2004, 37: 2151～2158

[42] Yang X, van Duren J K J, Rispens M T, Hummelen J C, Janssen R A J, Michels M A J, Loos J. Adv. Mater., 2004, 16: 802～806

[43] Hoppe H, Drees M, Schwinger W, Schäffler F, Sariciftci N S. Synth. Met., 2005, 152: 117～120

[44] M. F. Toney, T. P. Russell, J. A. Logan, H. Kikuchi, J. M. Sands, S. K. Kumar. Nature, 1995, 374: 709～711

[45] Hayakawa T, Wang J, Xiang M, Li X, Ueda M, Ober C K, Genzer J, Sivaniah E, Kramer E J, Fisher D A. Macromolecules, 2000, 33: 8012～8019

[46] Yang X, Loos J, Veenstra S C, Verhees W J H, Wienk M M, Kroon J M, Michels M A J, Janssen R A J. Nano Lett., 2005, 5: 579～583

[47] Reyes-Reyes M, Kim K, Dewald J, López-Sandoval R, Avadhanula A, Curran S, Carroll D L. Org. Lett., 2005, 7: 5749～5752

[48] Prosa T J, Winokur M J, Moulton J, Smith P, Heeger A J. Macromolecules, 1992, 25: 4364～4372

[49] Yu G, Heeger A J. J. Appl. Phys., 1995, 78: 4510～4515

[50] Halls J J M, Walsh C A, Greenham N C, Marseglia E A, Friend R H, Moratti S C, Holmes A B. Nature, 1995, 376: 498～500

[51] Ramos A M, Rispens M T, van Duren J K J, Hummelen J C, Janssen R A J. J. Am. Chem. Soc., 2001, 123: 6714～6715

[52] Ramos A M, Rispens M T, Hummelen J C, Janssen R A J. Synth. Met., 2001, 119: 171～172

[53] Zhang F L, Svensson M, Andersson M R, Maggini M, Bucella S, Menna E, Inganäs O. Adv. Mater., 2001, 13: 1871～1874

[54] Krebs F C, Jörgensen M. Polym. Bull., 2003, 50: 359～366

[55] Sun S, Fan Z, Wang Y, Haliburton J, Taft C, Maaref S, Seo K, Bonner C E. Synth. Met., 2003, 137: 883～884

[56] Sun S, Zhang C, Ledbetter A, Choi S, Seo K, Bonner C E, Drees M, Sariciftci N S. Appl. Phys. Lett., 2007, 90: 043117

[57] Stalmach U, de Boer B, Videlot C, van Hutten P F, Hadziioannou G. J. Am. Chem. Soc., 2000, 122: 5464～5472

[58] Linder S M, Hüttner S, Chiche A, Thelakkat M, Krausch G. Angew. Chem. Int. Ed., 2006, 45: 3364～3368

[59] Coakley K M, Liu Y, Goh C, McGehee M D. Mater. Res. Soc. Bulletin, 2005, 30: 37～40

[60] Coakley K M, McGehee M D. Appl. Phys. Lett., 2003, 83: 3380～3382

[61] Coakley K M, Liu Y, McGehee M D, Frindell K L, Stucky G D. Adv. Funct. Mater., 2003, 13: 301～305

[62] Snaith H J, Whiting G L, Sun B, Greenham N C, Huck W T S, Friend R H. Nano Lett., 2005, 5: 1653～1657

[63] Whiting G L, Snaith H J, Khodabakhsh S, Andreasen J W, Breiby D W, Nielsen M M, Greenham N C, Friend R H, Huck W T S. Nano Lett., 2006, 6: 573～578

[64] Advincula R C, Brittain W J, Caster K C, Rühe J. Polymer Brushes, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, 2004

[65] Zhulina E B, Singh C, Balazs A C. Macromolecules, 1996, 29: 6338

[66] Zhao B, Brittain W J, Zhou W, Cheng S Z D. Macromolecules, 2000, 33: 8821～8824

[67] Zhao B, Brittain W J, Zhou W, Cheng S Z D. J. Am. Chem. Soc., 2000, 122: 2407～2409

[68] Zhao B, Brittain W J. Prog. Polym. Sci., 2000, 25: 677～710

[69] Wu W C, Tian Y, Chen C Y, Lee C S, Sheng Y J, Chen W C, Jen A K Y. Langmuir, 2007, 23: 2805～2814

有机及高分子磁性材料研究进展

孙维林　王金强

（浙江大学高分子科学与工程系　杭州　310027）

1. 引　　言

磁性材料是功能材料的重要分支，利用磁性材料制成的磁性元件具有转换、传递、处理信息、存储能量、节约能源等功能。特别是在信息化时代，信息材料发展的总趋势是向小、轻、薄以及多功能、数字化、智能化方向发展，从而要求用磁性材料制造的元器件不仅要大容量、小型化、高速度，而且还要具有可靠性、耐久性、抗振性和低成本的特点。同时，要与其他科学技术相互渗透、交叉，成为现代高新技术群体中不可缺少的组成部分。

在磁性材料从传统的无机材料过渡到未来的有机材料的过程中，人们已经设计、合成和制备出了在磁学方面具有重要技术价值的各种磁性材料，尤其是近20年来，在有机磁性材料方面的研究取得了一定的研究成果。本章将介绍一些磁性的基本原理，重点叙述在有机及高分子磁性材料方面的发展。

2. 磁性的基本概念[1]

2.1　磁性的本质和来源

宏观物质的磁性是组成物质的微观结构的磁性的集体反映。组成物质的最小单元是原子，原子又由电子和原子核组成。因此，物质磁性的根源是来自原子磁矩，而原子磁矩有三个来源：电子的轨道磁矩、自旋磁矩和原子核磁矩。其中，原子核磁矩的值很小，一般可以忽略不计，一般认为原子磁矩完全由电子的运动效应来决定，电子除绕核运动外，还有自旋。据此，电子磁矩由两部分组成：一是轨道磁矩，即绕核运动的磁矩；二是自旋磁矩，即由于自旋而形成的磁矩。因此，原子磁矩可视为轨道磁矩与自旋磁矩的总矢量和，这就是物质磁性的起源。一般成为顺磁性和铁磁性材料的磁性，主要来源于电子自旋磁矩。凡是过渡族元素，自由基和三线态中的未成对电子均具有顺磁性。未成对电子的交换作用可产生强磁性。若未成对电子自旋同向排列，可形成磁畴，从而产生铁磁性。

2.2 磁性的分类

磁体在磁性质上有很大的不同，从实用的观点出发，可以根据磁体的磁化率 χ 的大小和符号将其分为五大类：抗磁性、顺磁性、铁磁性、反铁磁性和亚铁磁性。此外还有其他更为复杂但较少见的磁性。

2.2.1 抗磁性

抗磁性也称为逆磁性，是一种原子系统在外磁场作用下，获得与外磁场方向相反的磁矩的现象。某些物质当它们受到外磁场 H 作用后感生出与 H 方向相反的磁化强度，其磁化率 $\chi<0$。这种物质称为抗磁性物质。其磁化率不但小于零且绝对数值也很小，一般 $|\chi|$ 为 $10^{-7}\sim10^{-6}$。正常抗磁体的 χ 的性质和磁场、温度均无关。抗磁性物质的磁化曲线为一直线。

2.2.2 顺磁性

许多物质在受到外磁场作用后，感生出与磁场同方向的磁场强度，其磁化率 $\chi>0$，但其数值很小，仅显示微弱磁性。这种磁性称为顺磁性。顺磁性物质有一个固有原子磁矩，磁矩由于热涨落，在没有外磁场时，是杂乱分布的，当加上外磁场时，这些磁矩就获得或趋向于获得与外磁场相同方向的排列。所以，顺磁性物质的磁化率 $\chi>0$，但它的数值很小，室温下，χ 为 $10^{-6}\sim10^{-5}$。

2.2.3 铁磁性

铁磁体这种物质和别的磁性物质有很大的不同，它们只要在很小的磁场作用下就能被磁化到饱和，不但磁化率$\gg0$，而且数值达到 $10^{-1}\sim10^{5}$，其磁化强度 M 与磁场强度 H 之间的关系是非线性的复杂函数关系。反复磁化时出现磁滞现象，物质内部的原子磁矩是按区域自发平行取向的。上述类型的磁性称为铁磁性。

2.2.4 反铁磁性

反铁磁性这类物质在温度达到某个临界值 T_N（奈尔温度）以上时，其磁化率与温度的关系服从 Curie-Weiss 定律。当 $T<T_N$ 时，磁化率不是继续增大，而是降低。所以，这类物质的磁化率在温度等于 T_N 的地方存在最大值。上述磁性称为反铁磁性。这类物质在奈尔温度以下时，其内部磁结构按相邻离子磁矩成反平行排列，并且磁矩大小相等、方向相反，因而互相抵消，不产生自发磁化，只有在外磁场作用下才能显示出微弱的磁性，其磁化率 χ 为 $10^{-2}\sim10^{-5}$。

2.2.5 亚铁磁性

亚铁磁性的宏观磁性与铁磁性相同，仅仅是磁化率的数量级稍低一些，为10^{-1}～10^{4}。它们的内部磁结构却与反铁磁性的结构相同，但相反排列的磁矩不等量。所以，亚铁磁性是未抵消的反铁磁性结构的铁磁体。众所周知的铁氧体就是典型的亚铁磁性物质。

2.2.6 非线性磁结构

以上我们讨论的都是磁矩的平行或反平行排列，属于共线性磁结构。但在重稀土金属中，材料显示出复杂的磁结构，磁矩呈现出螺旋形磁结构。此外，在非晶态稀土合金中，原子磁矩方向可能呈辐射状。一般有散铁磁性、散亚铁磁性和散反铁磁性。

3. 分子磁体

传统的磁体，如金属、金属氧化物和合金，都属于原子磁体。然而在20世纪60年代，Wickman等[2]发现的有机和有机金属磁体，在临界温度下能自发磁化，但后来其研究一直没有进展。直到1987年，Miller等报道的电子转移复合盐的出现，情况才有了变化[3]。由于它们是以制备分子的方法来合成的，并且是以分子或分子聚集体形式存在的铁磁体材料，故也称为分子磁体。

分子磁体主要分为纯有机和金属有机磁性高分子两大类。此外还有单分子磁体和单链磁体。

3.1 金属有机磁性高分子

金属有机磁性高分子是通过有机金属或配位金属化学的低温合成方法制得的聚集磁性物质。它是以顺磁性分子为基块，按照某种方式使分子自旋在空间有序排列、在特定的温度下能自发磁化的磁体。在这些化合物内部存在分子磁性中心的相互作用，并能产生净磁矩。1987年，美国杜邦公司的Miller等[3]报道了将不具有磁性的电子给体$FeCp_2$(Cp为五甲基环戊二烯)和受体TCNE（TCNE为四氰基乙烯）配合之后，电荷经给体转移到受体得到的电子转移络合物是第一个引起重视的分子磁体。此后，人们在这方面投入了极大的精力开展研究。

金属有机磁性高分子主要包括桥联型金属有机络合物磁性高分子、二茂金属有机磁性高分子、Schiff碱型金属有机络合物磁性高分子等。

3.1.1 桥联型金属有机络合物磁性高分子

桥联型金属有机络合物磁性高分子是指用有机配体桥联过渡金属以及稀土金属等顺磁性离子，顺磁性金属离子通过“桥”产生磁相互作用，结果获得宏观磁性的一类磁性高分子。此类高分子被认为是最有希望获得实用价值的金属有机络合物磁性高分子。顺磁性金属离子间的磁相互作用对高分子的磁性起十分关键的作用。因此，人们对所得产物中金属离子的磁相互作用进行了较多的研究。

Liang 等[4] 合成了锯齿状的 $[Co(pzca)_2(H_2O)]_n$ 和平面层状结构的 $[Mn(pzca)_2(H_2O)]_n$ (pzca=2-pyrazinecarboxylate)，二者中的金属离子间都显示出弱的反铁磁性相互作用。

Wang 等[5]在制得 $Ho(BA)_2$ (BA= benzoylacetone，AA=acrylic acid) 单体的基础上，用自由基聚合法和 MMA(methyl methacrylate) 共聚得到 MMA-*co*-AA$Ho(BA)_2$，其表现出比单体更强的反铁磁性相互作用。

Ang 等[6]通过改变配体 Hpmo(Hpmo=2-pyridinemet hanol)的用量，分别得到了一维二聚体和二维网络结构。2～300K 的磁化率测试表明，前者是强反铁磁性的，而后者则是强铁磁性的。

Taliaferro 等[7]利用 TCNB 和 $[V^0(CO)_6]$ 在 CH_2Cl_2 和 $PhCF_3$ 中合成了一类新的铁磁体，其居里温度超过室温 ($T_C \approx 50℃$)，其结构式为 $V^{II}[TCNB]_{1.5} \cdot [TCNB]^0_{x-1.5}[V^I(CO)_6]_{0.5} \cdot z$solv. ($3.5<x<4$；solv. $=CH_2Cl_2$，$PhCF_3$)，但其具体结构比较复杂，目前仍然不能确定。

Pokhodnya 等[8]合成出了层状的 $[Fe^{II}(TCNE\cdot)(NCMe)_2]^+[Fe^{III}Cl_4]^-$ (TCNE=tetracyanoethylene)，在 90K 下表现出亚稳定状态的强的反铁磁性质，但施加一个小的外场后，不可逆地转化为更加稳定的亚铁磁体。

Song 等[9]合成了一种新型的一维以叠氮桥联的配位聚合物$[Cu_2(L)_2(H_2O)(N_3)_4]_n$ (L=5-methylpyrimidin-2-amine)。叠氮以首尾相连，金属离子间显示出铁磁相互作用，与一般认为的叠氮能传递铁磁作用相符。

Clavel 等[10]利用在相应的离子液中合成了 $M_3[Fe(CN)_6]_2$/[RMIM] $[BF_4]$ (M^{2+}=Ni，Cu，Co) 和 $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$/[RMIM] $[BF_4]$ [R=1-butyl (BMIM)，1-decyl (DMIM)] 的纳米级别的磁性材料，其磁性与粒子间相互作用密切相关。图 1 为六氰金属盐的一种结构示意图。

Jia 等[11]通过水热法合成了三维配位聚合物$[Co_2(btc)(\mu\text{-}OH)(H_2O)_2]\cdot H_2O_n$ (btc=1，2，4-benzenetricarboxylate)。其结构测试显示，Co 先通过两个桥联的 OH^- 连接成四核的 $[Co_4(\mu\text{-}OH)_2]$ 单元，再通过 btc^{3-} 连接成三维网络。磁性测试显示相邻的钴离子间主要为通过氧原子传递的反铁磁性相互作用。

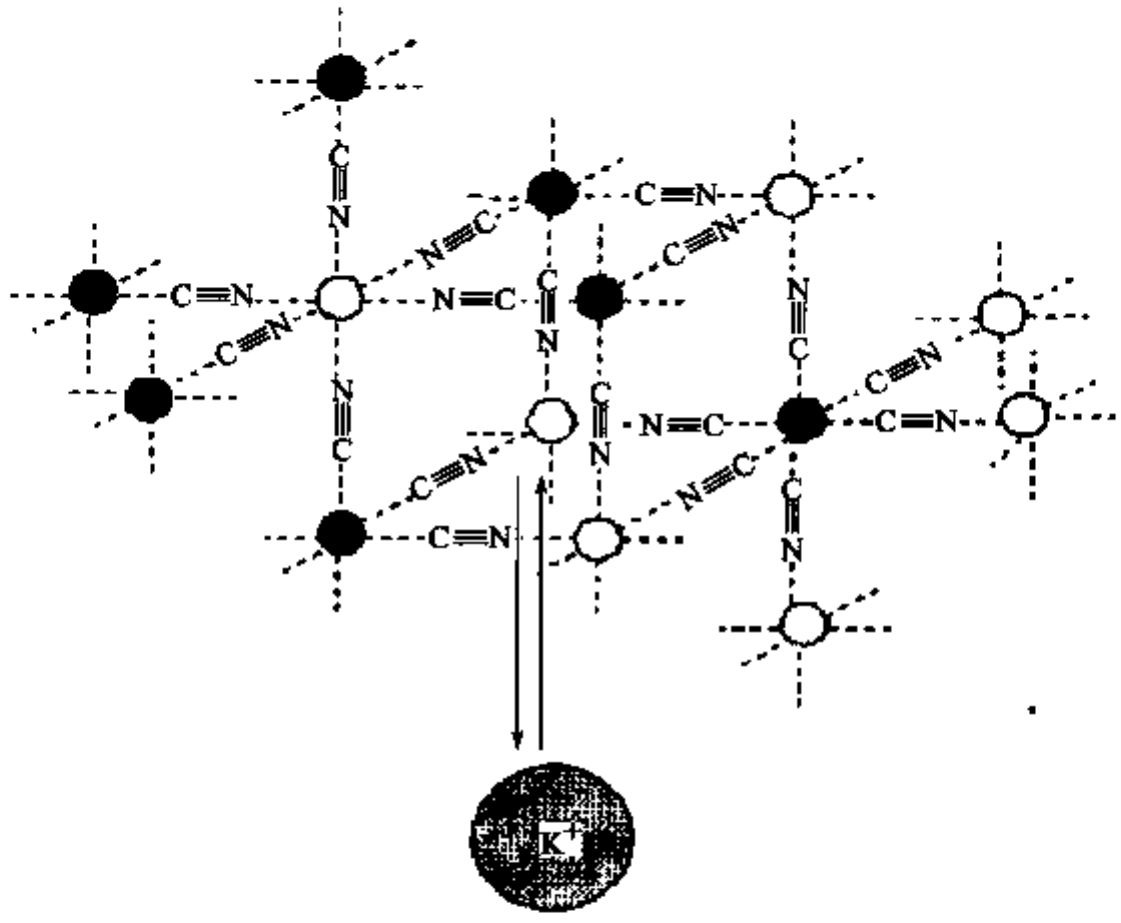


图 1 六氰金属盐的一种结构示意图

● Fe^{3+}、Co^{3+}等；○ Fe^{3+}、Cu^{2+}、Ni^{2+}等

以自由基为模块合成的纯有机磁性材料的转变温度一般都比较低，通过所谓的杂交作用，即引入顺磁性金属离子来传递自由基之间的相互作用，就有可能提高其转变温度。

Inoue 等[12]通过将 Mn^{2+} 引入到自由基体系中的方法，成功地制备出了与自由基-Mn^{2+}相连的三维网络，其居里温度 T_C 提高到 46K。

Ishii 等[13]合成了金属离子-自由基间隔相连的一维链 $[Co(hfac)_2HNN]_n$ (HNN＝4，4，5，5-tetramethylimidazolin-1-oxyl 3-oxide，hfac＝1，1，1，5，5，5-hexafluoro pentane-2，4-dionate)。所合成的晶体结构按照金属与自由基之间键的连接方式可以分成两类：一类为全顺式结构；另一类为半顺反结构。磁性数据显示，这两类晶体都为单链磁体。

3.1.2 二茂金属有机磁性高分子

1988 年，美国杜邦公司的 Miller 等[14]宣称合成了世界上第一块有机磁铁——十甲基二茂铁-TCNE 电荷转移复合物，但它仅在 4.8K 下有铁磁性。

MacLachlan 等[15]报道了将聚二茂铁硅烷在 600℃以上进行高温裂解，得到磁性可调的陶瓷，也即所谓的磁性陶瓷材料。另外，文献还报道了超顺磁性纳米陶瓷的制备。

3.1.3 Schiff 碱型金属有机络合物磁性高分子

较早引起人们关注的 Schiff 碱型金属有机络合物磁性材料是 PPH-$FeSO_4$ 型高分子铁磁体，它性能优良，人们已经得到了常温下铁磁性很强的磁体，有的甚至可以和磁铁相匹敌。20 世纪八九十年代，曹镛、万梅香等[16]分别开展了有机铁磁体的探索，取得了一定的成果。

Jia 等[17]合成了草酸根桥联的 Schiff 碱络合物{[Fe^{III}(salapn)]$_2$ (C_2O_4)}(salapn=*N*,*N*′-bis(salicylaldehyde)-1,3-diaminopentane dianion)。磁性测试显示，两个 Fe(III) 之间为反铁磁作用。

Li 等[18]合成了一个新的三核的锰有机簇，[$Mn_3(O_2CCH_3)_4(sae)_2(HIm)_2$](sae=2-salicylideneaminoethanol，HIm=imidazole)。结构测试显示它为一维结构，磁性测试显示它在 0.37K 以下时为反铁磁作用。

Nihei 等[19]发展了一套新的多核金属有机簇的合成方法，并合成了一系列新的 Mn-Cu 有机金属簇，通过改变反应条件和选择不同的配体，离子间显示不同的磁相互作用。

Yang 等[20]通过缩聚反应，利用 2，2′-diamino-4，4′-bithiazole (DABT)、5，6-diamino-1，1′-phenanthroline (DAPH) 和 bisdecyloxyterephthaldehyde (BDTA)，分别合成出了 PPHBT 和 PPHPHN 及其稀土 Nd^{3+} 络合物，磁性测试显示在低温下两种材料都表现出软铁磁性。

孙维林等[21]制备了一系列过渡金属或稀土金属螯合物，并研究了它们的磁性能，发现这些螯合物具有一定特色的软磁性能。

阎世平等[22]用 *N*-氧化吡啶-2-甲醛与 1，3-二氨基-2-丙醇合成了新的双 Schiff 碱配体，并制得了 8 种 Co(Ⅱ)、Mn(Ⅱ)、Ni(Ⅱ)的单核配合物。室温下的磁化率测定表明，8 种配合物均为高自旋态。阎世平等通过对双核Ni(Ⅱ)配合物中的磁相互作用的研究，认为金属离子间磁相互作用的强度随金属离子中未成对电子数的增加而减小。

Sun 等[23]制备了一系列单壁碳纳米管的含联噻唑的接枝聚合物。这些材料表现出与传统铁磁性材料不同的性能。即在居里温度附近，材料由铁磁性转到了反磁性。这可能是由于碳纳米管的磁性能引起的。

3.2 纯有机磁性高分子

纯有机磁性高分子的磁性主要来源于自由基未成对电子的铁磁自旋偶合。因此，如何得到稳定且有序排列的自由基聚合物是分子设计的关键。

Tamura 等[24]通过研究 para-nitrophenyl nitronyl nitroxide ($C_{13}H_{16}N_3O_4$) 的结晶态，发现它是一个纯有机铁磁体，尽管其转变温度只有 0.65K。

Palacio 等[25]合成出了 dithiadiazolyl radical ($C_8N_3F_4S_2$)，并观察到了弱的铁磁性，居里温度为 36K。若对样品施加一定的压力，其居里温度可达到 65K。

Rajca 等[26]从基态自旋量子数 S 的角度，讨论了高度自旋有机聚自由基的分子设计。获得高度自旋（S 大于 1/2）的有机分子的首要条件是不成对电子的铁磁相互作用。Rajca 等设计的 24 自由基的树枝大环结构的 S 等于 10，36 自由基的树枝大环结构的 S 等于 13。很明显，自由基簇结构是获得高度自旋有机分子较好的途径。

Rajca 等[27]合成出了几种新的共轭的高分子自由基。在低温下，其有效磁矩可以达到很大的值，相当于净自旋 S 达到 5000 以上，并且表现出类似于自旋玻璃态或超顺磁性物质的截止温度的现象，但更接近于自旋玻璃态。其中一种的结构如图 2 所示，它的平均净自旋 S 在 600～1300。

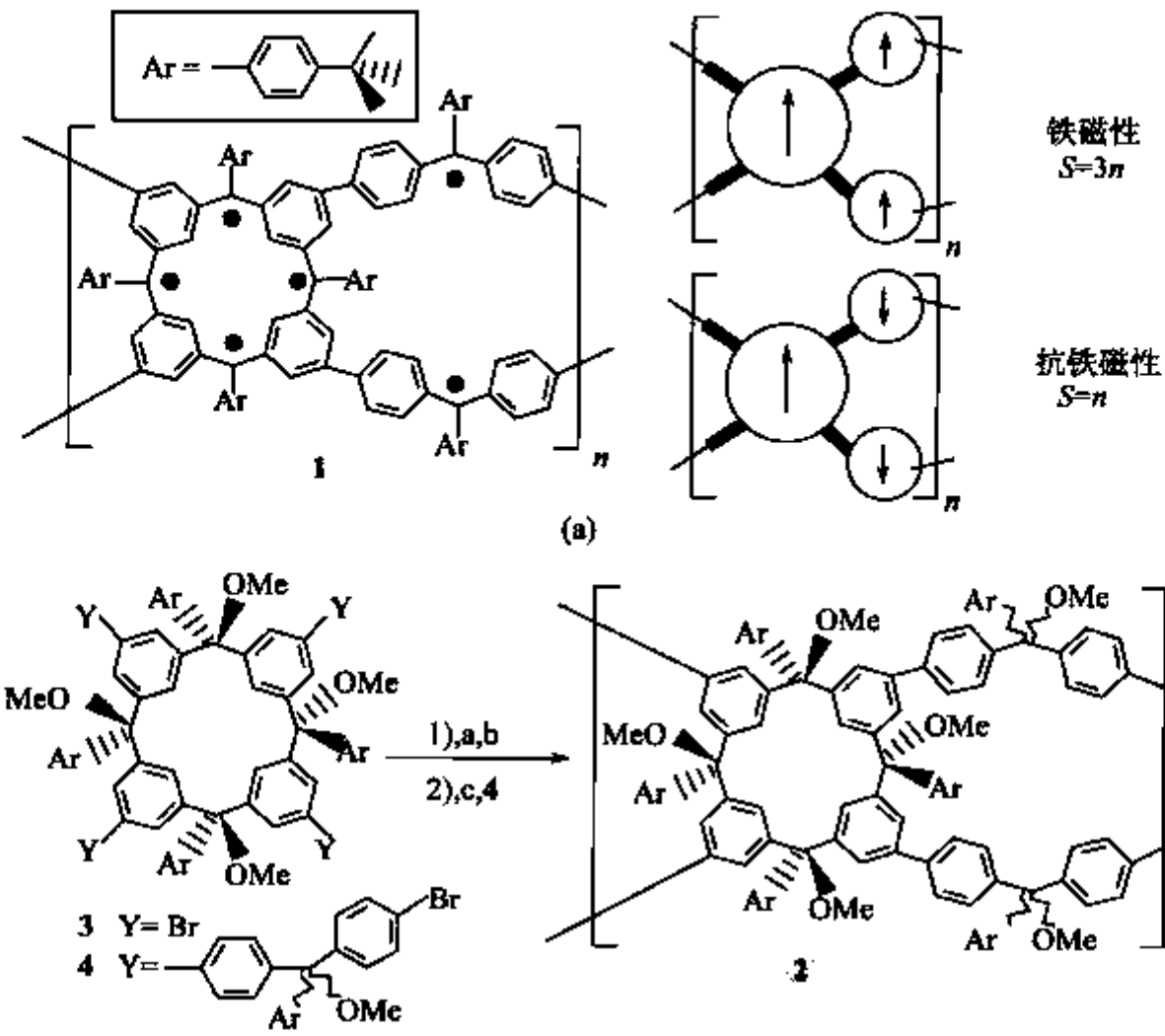


图 2　聚合物 1 中，大环 S=2 与连接点 S=1/2 之间可能的铁磁和反铁磁作用（a）；聚醚 2 和聚合物 1 的合成示意图（b）

(a) *t*-BuLi，THF，198 K (2h)，253 K (15 min)；(b) $ZnCl_2$，从 198K 逐渐升到室温；(c) $Pd(PPh_3)_4$，THF，373 K (10min～5h)；(d) Na/K，15-crown-5，THF-d_8，283K (几天)；(e) I_2，167～170 K

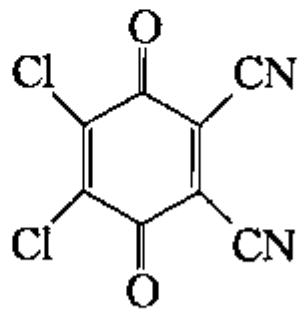
Fujita 等[28]研究了噻唑基杂环自由基的磁性能，他们对 TTTA（1，3，5-trithia-2，4，6-triazapentalenyl）磁化率的温度依赖性的测试表明，在高温顺磁相和低温抗磁相之间是一级相转变，并且存在一个很大的磁滞回线（低温 T_c= 230 K，高温 T_c= 305K，室温被包含其中）。因此，TTTA 在室温下是双稳态的。将 TTTA 和 $Cu(hfac)_2$ 作用得到的络合物也显示了铁磁性。

近几年来，富勒烯化合物的出现为有机铁磁体的研究带来了生机。例如，C_{60}-TDAE［四(二甲氨基)乙烯］、$TTFC_{60}Br$（TTF 为四硫富瓦烯）以及一些富勒烯自由基都表现出了铁磁性，都具有较高的居里温度，是一类新型的有机铁磁材料。

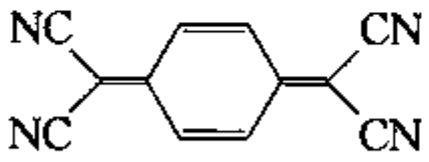
3.3　介于有机-无机间的磁性材料

最近，Jain 等[29]合成出一种新的可能介于有机-无机间的新的磁性材料，具有很高的 T_c（表 1）。他们用反常规比例的镍和 TCNX 合成出了转变温度在室温附近的磁性材料，并且该材料具有良好的可重复性。这种材料可能成为下一代研究磁性材料的方向。但由于其处于无定形态，结构比较复杂，其具体结构尚不能得知。其反应如下：

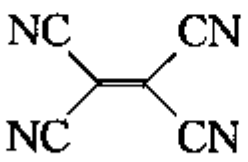
$$A+2Ni(cod)_2 \xrightarrow[2)\ H_2O/O_2]{1)\ CH_2Cl_2} [Ni_2A\cdot(O)_x\cdot(H_2O)_y\cdot(OH)_z]$$



5　A＝DDQ



6　A＝TCNQ



7　A＝TCNE

表 1　磁性测试结果

化合物	T_c/K	H_c/Oe	M/(e.m.u/Oeg)	Msat/(e.m.u/Oeg)
5	405	12.9	0.46	32.2
6	480	14.0	5.49	68.6
7	440	12.4	3.69	52.9

4. 磁性理论的研究

近年来，分子磁学进入了一个蓬勃发展的崭新时期，成为跨越物理、化学、材料科学和生命科学等诸多学科的最为活跃的前沿研究领域之一。目前，已经提出几种对高自旋基态分子设计有指导意义的模型和原理，如磁轨道正交、自旋极化、非正规自旋态、亚铁磁链途径、拓扑兼并、分子间电子转移模型、双交换途径、自旋失措模型等[30]。

Hu 等[31]在 Hoffmann 和 Kahn 描述的磁性相互作用方法的基础上，提出可以用磁轨道空间部分的重叠积分来描述离子间的磁相互作用。

5. 展　　望

制备室温下的分子磁体仍旧是人们努力的目标，设计合成纯有机磁性材料仍是摆在人们面前的较有挑战性的工作。此外，近年来兴起的单分子磁体和单链磁体由于其具有特殊的性质，而受到了广泛的关注。在理论研究方面，探索用于计算离子间相互作用的方法和模型具有重要意义。运用理论指导合成具有实际应用价值的有机磁性材料，将是科学家们不断努力的目标。

参 考 文 献

[1] 姜寿亭，李卫．凝聚态磁性物理．北京：科学出版社，2005. 1～117

[2] Wickman H H, Trozzolo M A, Williams H J, Hull G W, Merritt F. R. Physical Review, 1967, 155: 563～566

[3] Miller Joel S, Calabrese J C, Rommelmann H, Chittipeddi S R, Zhang J H, Reiff W M, Epstein A J. J. of the American Chemical Society, 1987, 109: 769～781

[4] Liang Y C, Hong M C, Liu J C, Cao R. Inorg Chim Acta, 2002, 328: 152～158

[5] Wang L H, Chen Z K, Kang E T, Zhang W G, Huang W. Synth. Met., 2001, 118: 39～43

[6] Ang S G, Sun B W, Gao S. Inorg. Chem. Comm., 2004, 7: 795～798

[7] Taliaferro M L, Thorum M S, Miller Joel S. Angewandte Chemie International Edition, 2006, 45: 5326～5331

[8] Pokhodnya K I, Bonner M, Her J H, Stephens P W, Miller Joel S. J. of the American Chemical Society, 1987, 128: 15592～15593

[9] Song X Y, Li W, Li L C, Liao D Z, Jiang Z H. Inorg. Chem. Comm., 2007, 10: 567～570

[10] Clavel G, Larionova J, Guari Y, Guérin C. Chemistry-A European Journal, 2006, 12: 3798～3804

[11] Jia H P, Li W, Ju Z F, Zhang J. Inorg. Chem. Comm., 2007, 10: 265～268

[12] Inoue K, Hayamizu T, Iwamura H, Hashizume D, Ohashi Y. J. of American Chemical Society, 1996, 118: 1803～1804
[13] Ishii N, Ishida T, Nogami T. Inorg. Chem. 2006, 45, 3837～3839
[14] Miller J S. Chemical Reviews, 1988, 88: 201～220
[15] MacLachlan M J, Ginzburg M, Coombs N, Coyle T W, Raju N P, Greedan J E, .Ozin G A, Manners I. Science, 2000, 287: 1460～1463
[16] 万梅香. 高分子通报, 1993, 2: 65～70
[17] Jia H P, Li W, Ju Z F, Zhang J. Journal of Molecular Structure, 2007, 833, 49～52
[18] Li Y G, Lecren L, Wernsdorfer W, Clérac R. Inorg. Chem. Comm. 2004, 7: 1281～1284
[19] Nihei M, Yoshida A, Koizumi S, Oshio H. Polymer, 2006, 9, 53
[20] Yang J, Sun W L, Jiang H J, Shen Z Q. Polymer, 2005, 46, 10478～10483
[21] 孙维林, 沈之荃. 高分子学报, 2005, 5: 641～649
[22] 阎世平, 范波, 程鹏. 南开大学学报 (自然科学版), 1994, 4: 49～54
[23] He B J, Sun W L, Wang M, Shen Z Q. Materials Chemistry and Physics, 2004, 87: 222～226
[24] Tamura M, Nakazawa Y, Shiomi D, Nozawa K, Hosokoshi Y, Ishikawa M, Takahashi M, Kinoshita M. Chemical Physics Letters , 1991, 186: 401～404
[25] Palacio F, Antorrena G, Castro M, Burriel R, Rawson J. Physical Review Letters, 1997, 79: 2336～ 2339
[26] Rajca S, Andrzej R. Journal of Solid State Chemistry, 2001, 159: 460～465
[27] Rajca A, Wongsriratanakul J, Rajca S. Science, 2001, 295, 1503～1505
[28] Fujita W, Awagal K. Science, 1999, 286: 261～262
[29] Jain R, Kabir K, Gilroy J B, Mitchell A R, Wong K C, Robin G. Nature, 2007, 445: 291～294
[30] 张瑞红, 王庆伦, 廖代正, 杨光明, 程鹏. 化学研究, 2005, 16: 95～100
[31] Hu H Q, Chen Z D, Liu C B. International Journal of Quantum Chemistry, 2003, 92: 428～432

近红外光电功能高分子

郑　佳　乔文强　关　妍　郑宜君　宛新华

（北京大学化学学院高分子科学与工程系　高分子化学与物理教育部重点实验室　北京　100871）

1. 引　　言

随着人类社会的进步与科技的飞速发展，面对即将到来的能源危机与日渐庞大的资讯需求，开发新型光电材料正成为科学界、工业界瞩目的焦点。目前研究较多以及投入应用的有机高分子光电材料（如发光二极管、电致变色显示和光伏器件等），其作用的波长范围一般都在紫外-可见区域，即 250～750 nm 范围内，而对红外光区域内具有光电活性的有机高分子研究得还很不充分。但是，由于该类材料在军事、能源、通信、医学等方面具有非常重要和广泛的应用前景，近年来开始受到人们密切的关注。

红外材料在军事、民用领域的研究较为久远，如军用夜视仪、红外摄像、防伪标签等。20 世纪七八十年代，伴随着半导体激光器的发展与应用，红外材料在光学存储、激光打印、激光过滤、激光防护等方面也得到了广泛的应用，技术开发已经比较成熟[1]。

不过多年来，人们的研究主要集中于无机和有机小分子红外材料，这些材料普遍存在着加工成本高、产品性能不稳定、难以制备柔性器件、不易进行大规模生产等缺点。高分子材料分子结构多样、加工成本低、成膜性好、便于工业化发展，因此人们逐渐将更多的目光转向红外有机高分子材料。

2. 红外光区功能高分子的类型

从目前的文献报道来看，在红外光区具有功能性的高分子材料多为主链共轭高分子、含有机红外活性生色团的高分子、含金属配合物的高分子、有机无机杂化高分子体系等。

2.1　共轭高分子

具有大的共轭体系的高分子材料，其电子可以在离域空间内自由运动从而降

低了电子跃迁的能垒（band-gap），使分子的吸收波长进入红外光区域。共轭聚合物的能垒和其分子的共轭程度以及分子结构中所具有的取代基团的电子效应有非常密切的关系。通常，随共轭程度的提高，电子跃迁的能垒（band-gap）降低，分子吸收波长会向长波长方向移动。如果共轭体系的两端具有推、拉电子效应不同的基团（donor、acceptor），会使共轭聚合物的分子轨道发生重组，其结果是电子最高占据分子轨道（HOMO）能级升高而最低非占据轨道（LUMO）能级降低，因而会使电子跃迁的能垒（band-gap）进一步降低，分子吸收波长进一步红移[1]。

常见的共轭主链高分子有聚噻吩（polythiophene）、聚对亚苯基亚乙烯基[poly(*p*-phenylenevinylene)]、聚芴（polyfluorene）、聚苯撑[poly(*p*-phenylene)]、聚苯胺（polyaniline）等。一般导电高分子吸收波长位于可见区，对其进行氧化（p 型）或还原（n 型）掺杂后，吸收波长会红移至红外光区；通过改变导电高分子聚噻吩主链上取代基的大小和位置，可以增强主链的平面性和共轭程度，也使聚合物电致发光进入红外光区（800 nm 附近）（图 1）[2]。

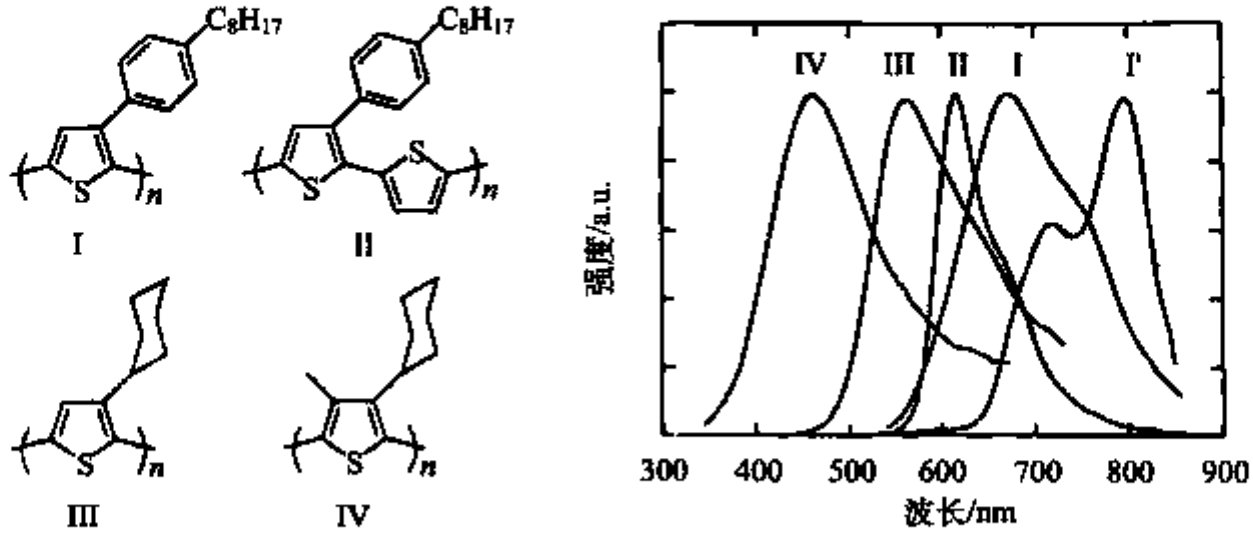


图 1 不同取代基的聚噻吩结构及其电致发光光谱

通过 Stille 偶联或 Suzuki 偶联等方法在共轭主链上引入窄能带单体（杂环、多芳环或芳杂环等）合成交替的电子给受体主链结构使能带降至 1.8eV 以下，该方法是目前制备红外共轭高分子的重要方法之一。Wudl 等采用 Stille 偶联方法制备了 3，4-二氧乙基噻吩与 *N*-2′-乙基-已基-4，5-二酰亚胺-苯并噻唑形成的交替共聚物（PEDOT-EHIITN），聚合物旋涂成膜后最大吸收位于近红外区 807 nm处（图 2）[3]；Cao 等采用 Suzuki 偶联反应，合成了一系列 4，7-二(2-硒吩基)苯并噻二唑和 4,7-二(2-硒吩基)苯并硒二唑与 9，9-二辛基芴的两类无规共聚物（PFO-SeBT 和 PFO-SeBSe）（图 3），最大电致发光峰有些已经出现在近红外区 790 nm 处（图 4）[4]。

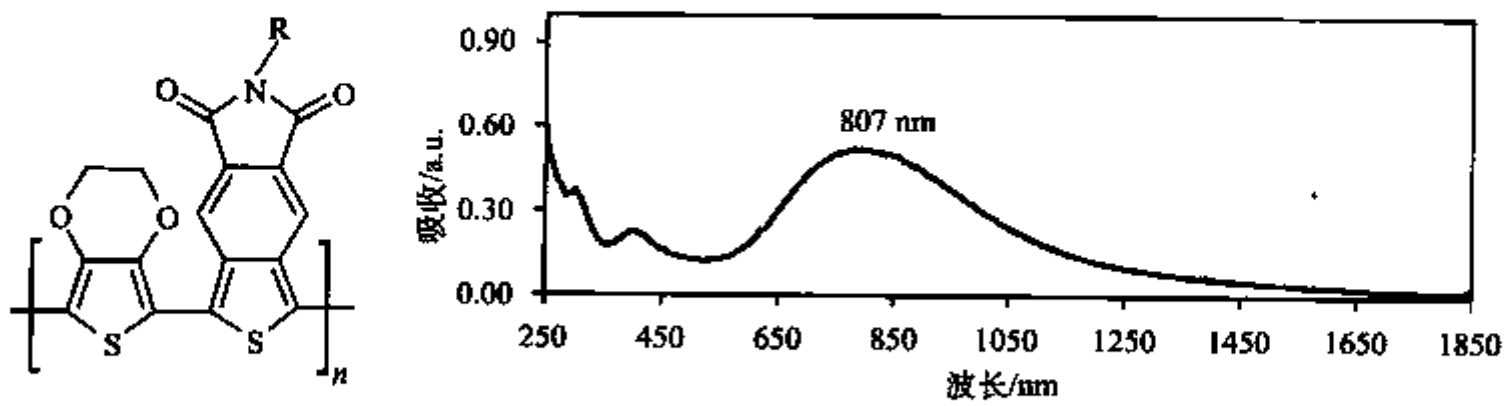


图 2　交替共聚物 PEDOT-EHIITN 的结构及其薄膜吸收光谱

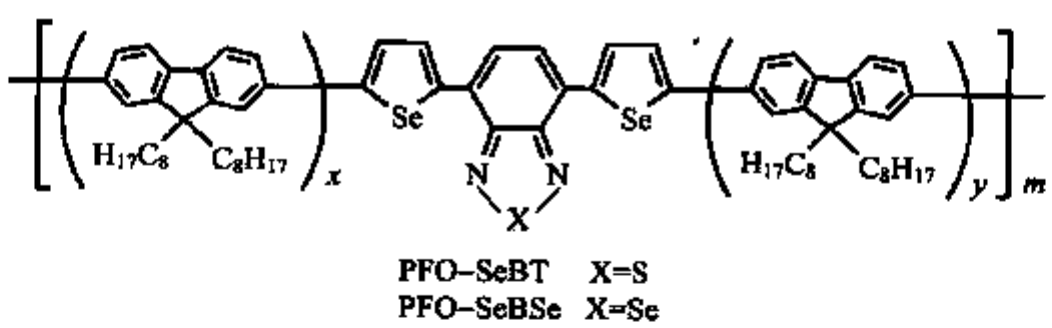


图 3　无规共聚物 PFO-SeBT、PFO-SeBSe 的结构

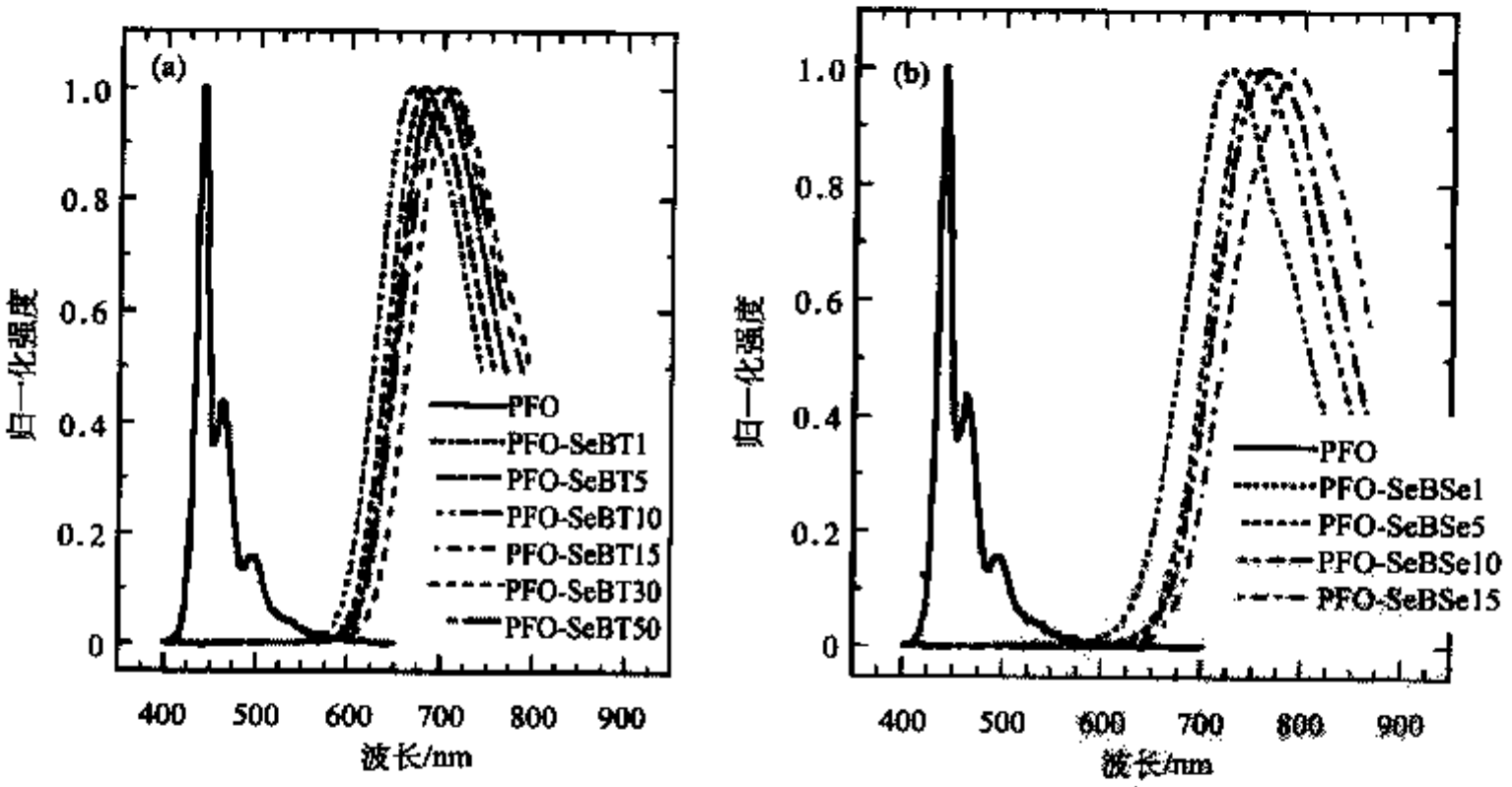


图 4　交替共聚物 PFO-SeBT、PFO-SeBSe 的电致发光光谱

2.2　含有机红外活性生色团的高分子

共轭的芳香族二醌、芳香族二酰亚胺等小分子还原成自由基阴离子后，在近红外区具有很强的吸收，将这些近红外光活性小分子生色团引入到高分子主链或侧链上制备的红外高分子不仅保留了小分子生色团的红外光活性，还具有聚合物优良的可加工性能。Wan、Wang 等通过采用共缩聚的方法，将并五苯二醌单元引入到聚芳醚中，制备的聚合物（图 5）具有优良的热稳定性和成膜性，电化学还原成自由基阴离子（anion）时，最大吸收峰位于近红外区 1331 nm 和 1430 nm（图 6）[5]。Miller 等在聚酰胺树枝状大分子（PAMAM）末端修饰上萘二酰亚胺小分子生色团，通过化学还原或电化学还原的方法，成功制备了一代到六代近红外吸收树枝状大分子（D_1-A 至 D_6-A），最大吸收峰位于 1500 nm 附近（图 7）[6]。

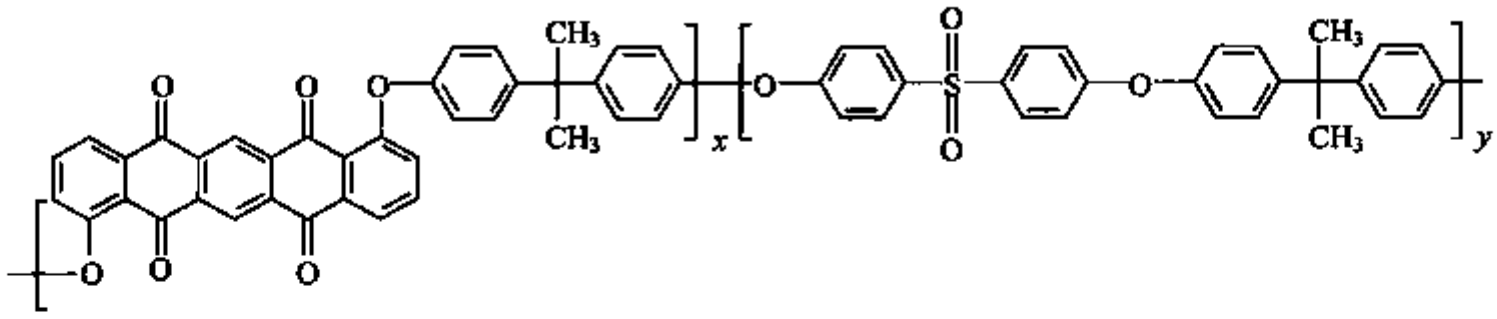


图 5　聚芳醚结构（含并五苯二醌）

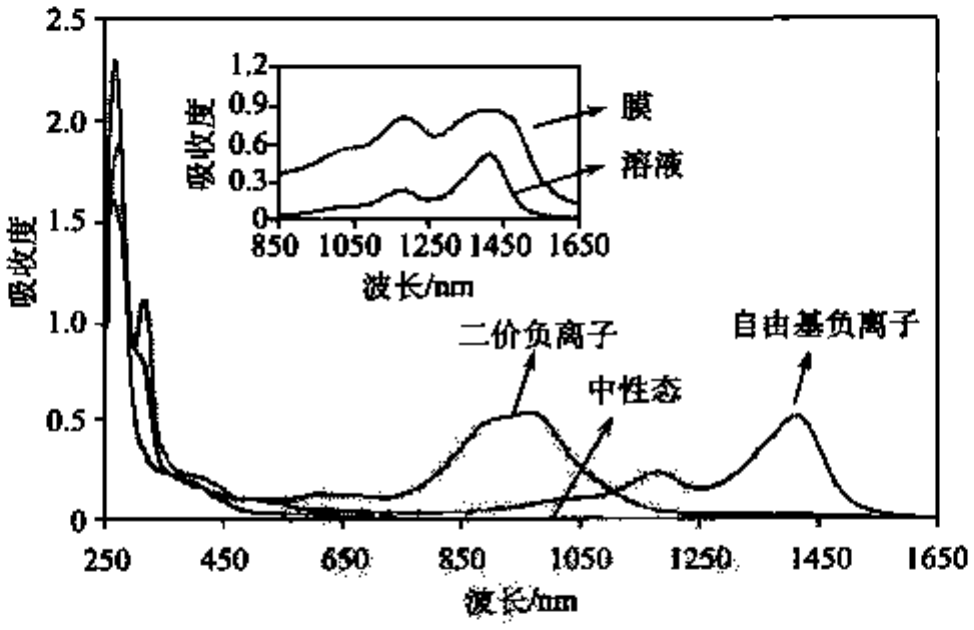
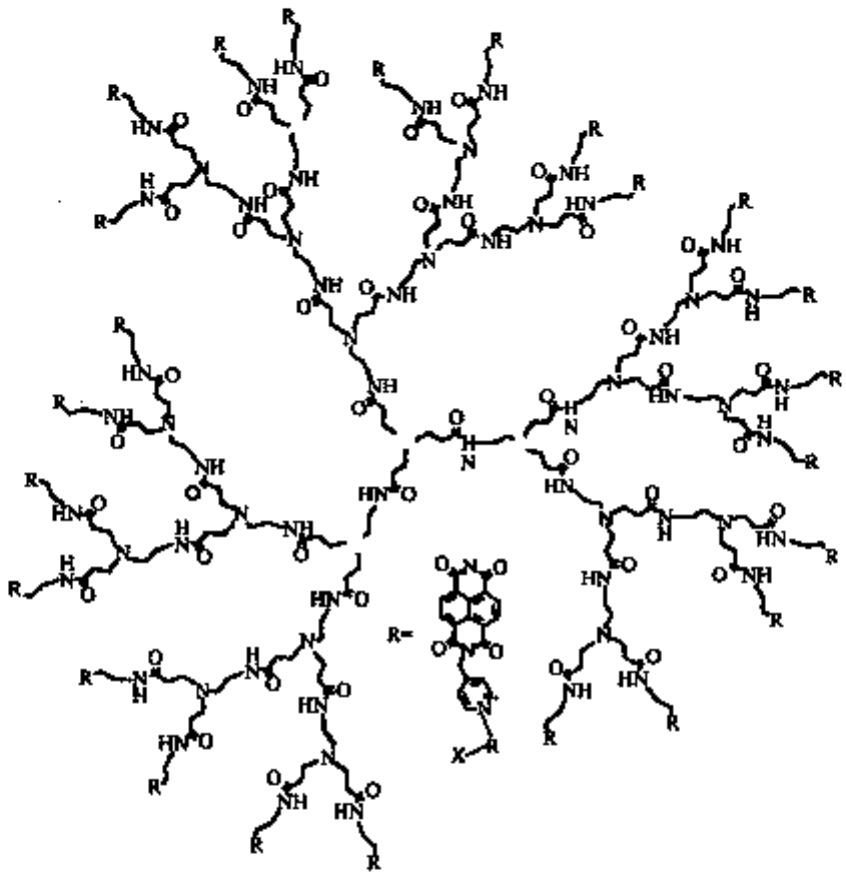


图 6　含并五苯二醌聚芳醚的紫外-可见近红外吸收光谱



D_3-A

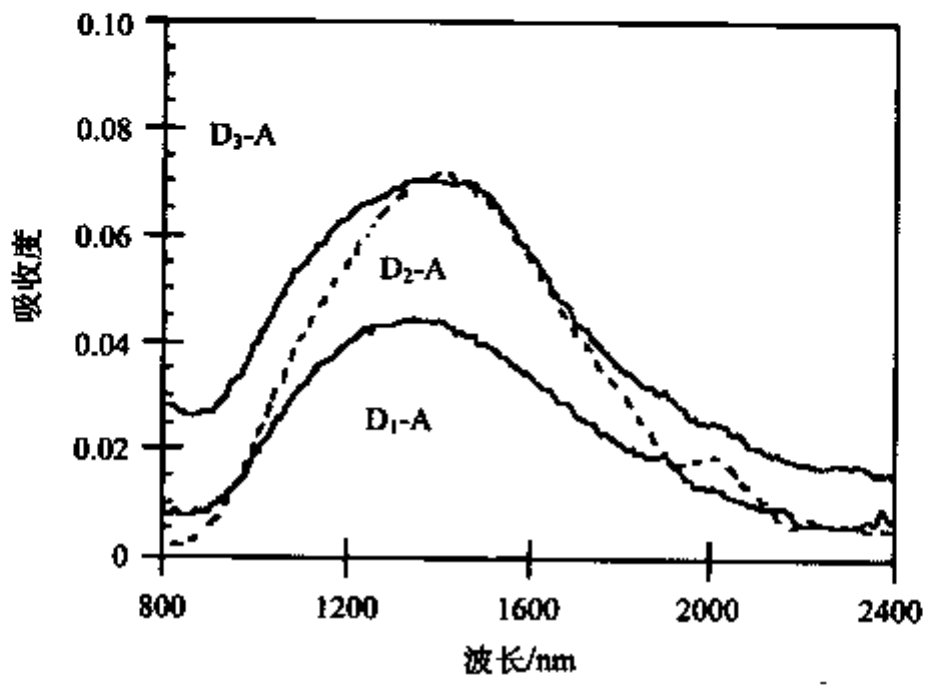


图 7　含萘二酰亚胺的聚酰胺树枝状大分子的结构及其还原后的近红外吸收光谱

2.3　含金属配合物的高分子

有机稀土离子配合物是常见的红外发色团，发光单色性好，波长可达 1500 nm 以上，将稀土金属复合物与高分子共混或将稀土金属复合物通过共价键的方式连接到高分子链上制备的红外高分子同样保持了稀土配合物的红外光学性能和聚合物的可加工性能。Wan、Wang 等合成了苯乙烯类的二酰肼配体以及苯乙烯类的含咔唑基团的共聚单体，通过自由基共聚合的方法得到了不同配体含量的聚

合物，然后通过与钌形成配合物，首次制备了侧链型的双核钌配合物聚合物（图8），该聚合物具有良好的热稳定性和成膜性，电致发光最大发射峰位于 780 nm 处[7]。Ling 等将铕离子配合物通过与乙烯基咔唑和甲基丙烯酸甲酯共聚也得到了红光材料[8]。

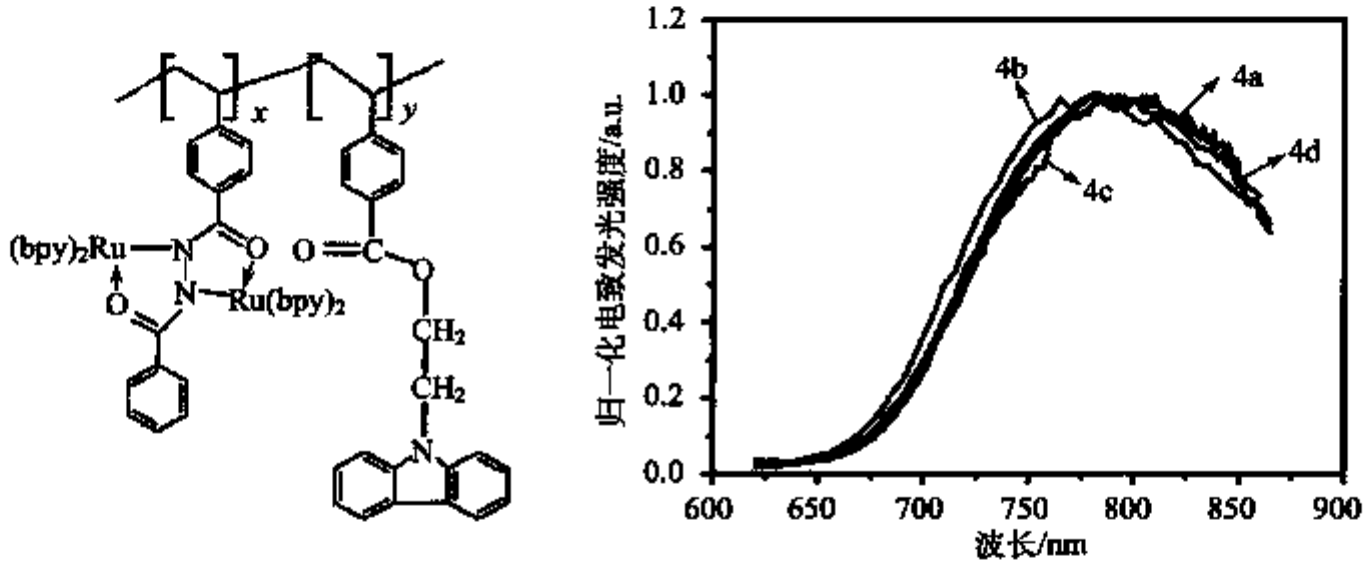


图 8 侧链型双核钌配合物结构及电致发光光谱

2.4 有机无机杂化高分子体系

无机纳米晶（nanocrystals，NC）具有红外光吸收和发射性质且发射波长随颗粒大小的变化而变化，将纳米晶颗粒与聚合物共混制备有机无机杂化高分子体系是制备红外高分子的常用方法之一。Tessler 等将无机物砷化铟纳米晶按一定的比例混入聚对亚苯基亚乙烯基衍生物（MEHPPV）甲苯溶液或聚芴类共聚物（F6BT）甲苯溶液中（图 9），用旋涂的方法制膜，薄膜最大吸收峰出现在近红外区 1300 nm 附近（图 10）且对应于杂化体系中纳米晶颗粒的吸收，而杂化体系中主体高分子的吸收位于 600 nm 以下的可见区[9]。

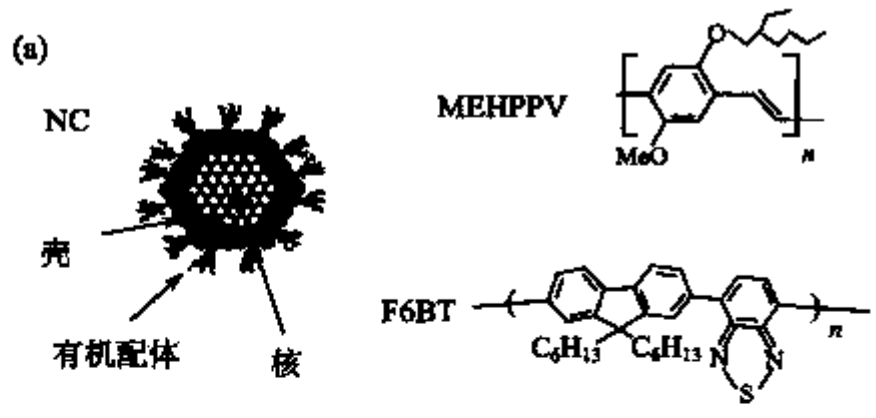


图 9 纳米晶 NC、聚合物 MEHPPV、F6BT 的分子结构

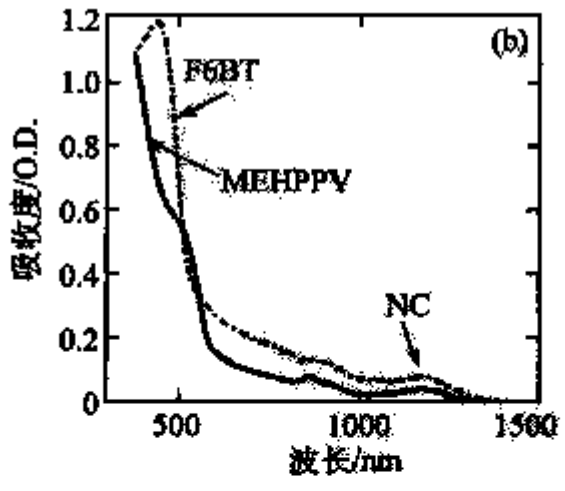


图 10 杂化体系的薄膜紫外吸收

作为一种新型的光电材料，红外光活性高分子不仅在科研上具有重要的理论研究价值，在实际应用中也逐渐体现出其优异的性能并受到广泛的关注。

3. 红外区功能高分子的应用

3.1 太阳能电池

利用光伏效应的太阳能电池，作为重要的清洁能源，一直是国内外研究的重点。如何提高能量转换效率、降低成本，是人们最关心的问题。传统的无机太阳能电池虽然发展成熟，转换效率也比较高，但由于其生产工艺复杂、成本高、难设计，因此无法投入批量生产。共轭导电高分子在一定程度上兼具聚合物的加工性和半导体的特性，使研究开发低成本、大面积、可弯曲太阳能电池成为可能。

目前，基于共轭高分子与富勒烯衍生物[6,6]-苯基-C_{60}丁酸甲酯（PCBM）的聚合物本体异质结太阳能电池通过热处理，其能量转换效率可以达到5%[10]，但是与无机半导体太阳能电池相比，其效率还比较低，进一步提高其能量转换效率是当前聚合物太阳能电池研究的重点。聚合物光伏材料存在的主要问题之一是电池的吸收光谱与近地太阳能光谱匹配性较差。太阳的辐射光谱分为三个光谱区：紫外区200～400 nm，占5%的太阳光能量；可见区400～720 nm，占45%的太阳光能量；近红外区720～2500 nm，占50%的太阳光能量。由此可见，太阳的能量主要集中于可见区和近红外区。用于光伏器件的聚合物主要有聚噻吩、聚对亚苯基亚乙烯基、聚苯撑、聚苯胺等，这类聚合物的能带一般在2.0～2.2 eV范围内，而太阳能光谱的最大吸收位于700 nm(1.77eV)。因此，使用窄能带聚合物(吸收位于近红外区域，能带小于1.8eV)作为太阳能电池的活性层，是提高光电转换效率的有效途径。

最近，一系列具有给受体结构交替存在的聚合物被设计和合成出来，有效地拓宽了共轭聚合物的吸收光谱，提高了空穴载流子的迁移率。Janssen等通过缩聚的方法制备了富电子单体*N*-十二烷基-2，5-二（2′-噻吩基）和缺电子单体2，1，3-苯并噻唑形成的交替共聚物，使其能带降低到1.60eV以下，将其与PCBM共混制备本体异质结电池，能量转换效率达1%[11,12]。Cao等采用相似的方法，在聚噻吩或聚芴主链中引入苯并噻唑及其衍生物或对二氮杂苯及其衍生物等窄能带单体，以此制备的主链也具有电子给受体交替的结构，使其能带降低，可作为光伏器件的活性层，将其与PCBM共混制备本体异质结电池，能量转换效率最高可以达到1%[4,13~14]。

近期，Zhu等设计合成了4，4-二(2-乙基己基)-4H-环戊[2,1-*b*:3,4-*b*′]双噻吩和苯并噻唑形成的交替共聚物（PCPDTBT）（图11），由于4H-环戊[2,1-*b*:3,4-*b*′]双噻吩的4位上的C可以很容易地被引入烷基链，在提高聚合物的溶解性

的同时并不会破坏聚合物的共轭性，得到的交替共聚物具有较理想的光电性能。聚合物在溶液中的最大吸收在 721 nm 处，成膜后最大吸收红移至 760 nm 处，并且其吸收强度与 P3HT 相比也有较大的提高，能带宽度降为 1.4 eV，空穴载流子迁移率达到 1.5×10^{-2} $cm^2/(V\cdot s)$，将其与 PCBM 共混制备本体异质结电池，能量转换效率可达 3.5% [15]。

为了进一步提高能量转换效率，Lee 等成功制备了串联式（两层）聚合物太阳能电池，每层电池的电荷分离层（活性层）都是由共轭高分子与富勒烯衍生物组成，采用简单浇筑方法制备。其中，一层是由上文提到的 4，4-二(2-乙基已基)-4*H*-环戊［2，1-*b*：3，4-*b*′］双噻吩和苯并噻唑形成的交替共聚物（PCPDTBT）与 PCBM 共混制备，另一层是常见的共轭高分子聚(3-已基）噻吩（P3HT）与另一种富勒烯衍生物［6，6]-苯基-C_{71}丁酸甲酯（$PC_{70}BM$）共混制备（图 11）。由于 PCPDTBT 主链具有电子给受体交替的结构，最大吸收位于近红外区（700～850 nm），而 P3HT 的吸收位于可见区（400～700 nm），两者串联之后，电池的吸收光谱明显变宽（400～850 nm），能够更加充分地吸收太阳的能量并提高电池转换效率（图 12）。两层聚合物电池之间通过透明的钛氧化物和空穴传输层（PEDOT/PSS）连接，其中钛氧化物作为第一层电池的电子传输层和第二层电池的基底（图 13），其结构进一步优化后使能量转化效率高达 6%以上[16]。

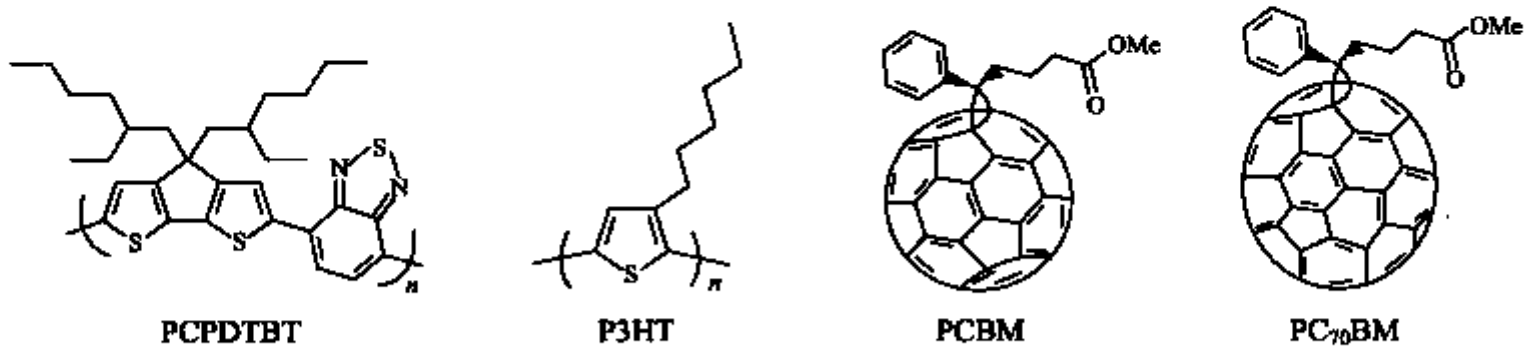


图 11　电池活性层的分子化学结构

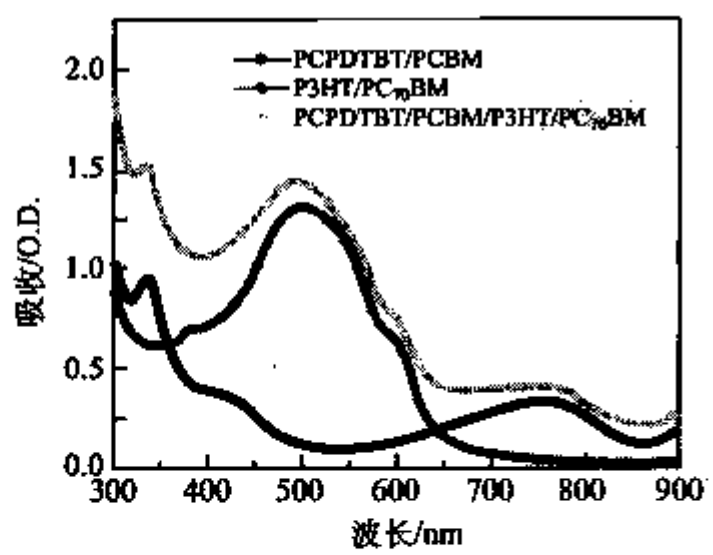


图 12　串联电池及各层电池吸收光谱

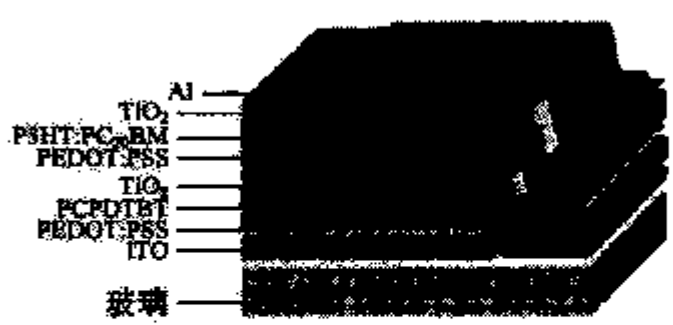


图 13　串联太阳能电池结构

3.2 光纤通信

由于通信技术的飞速发展，对高容量、高带宽、高速信息传播技术的需求越来越强烈，以光纤网络为代表的光通信产品的开发日趋活跃。光纤是光通信的主要传输媒介，它具有两个低损耗传输窗口，波长分别为 1310 nm 和 1550 nm，都属于近红外区，光通信材料的器件研究主要集中在这两个波段。目前，光纤通信所用到的材料基本上是无机晶体或半导体材料，聚合物材料逐渐受到更多的关注，如波导、调制、衰减、光栅等。这些材料或者在近红外有吸收，或者无吸收，但都要求其近红外区的光学性质具有可控性。

可调光学衰减器是光通信中非常重要的一类器件，是密集波分复用技术的重要组成部分，光学衰减器用于调节多信道间的功率平衡。目前，用于光纤线路中的可控光衰减器主要是用机械的方法来调节光的强度，不能用于平面器件集成，不适应日益增长的信息传输的需求，而具有近红外吸收（1310 nm 和 1550 nm 波段）的有机高分子电致变色材料，可以用来制备电压控制的光衰减器，为进一步发展平面集成的可调光衰减器提供了一条崭新的途径。

Wan、Wang 等通过缩聚共聚的方法，将具有电化学活性的并五苯二醌单元引入到聚芳醚中（图 5），制备的聚合物具有优良的热稳定性，电化学还原之后的薄膜在空气中也非常稳定。其中，并五苯二醌单元在还原成自由基阴离子时，最大吸收位于 1331～1430 nm（图 6）。在 1310 nm 处时，光学衰减 2.8 dB/μm 需要 180s 的时间。虽然响应时间还需要进行改善，但经过进一步的调整，相信这类聚合物可以作为电致变色的可调光学衰减器的阴极材料而得到使用[5]。

Wang 等制备了树枝状双核钌复合物（图 14），进行一个电子氧化时，自由基阳离子在近红外区域 1550 nm 处出现很强的吸收。光学衰减（波长 1550 nm

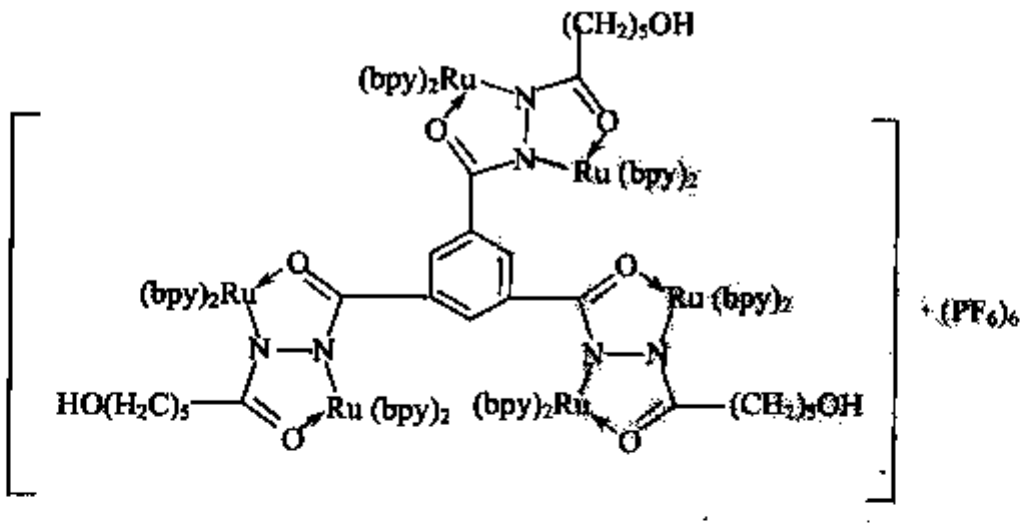


图 14 树枝状双核钌复合物结构

处）测试表明，这类聚合物制备的光学衰减器具有响应时间短（2s）（图 15）、稳定性好等优点（电压调控循环 18 000 次，可调幅度才下降 19%），可作为电致变色的可调光学衰减器的阳极材料，得到进一步的开发与应用[17~19]。

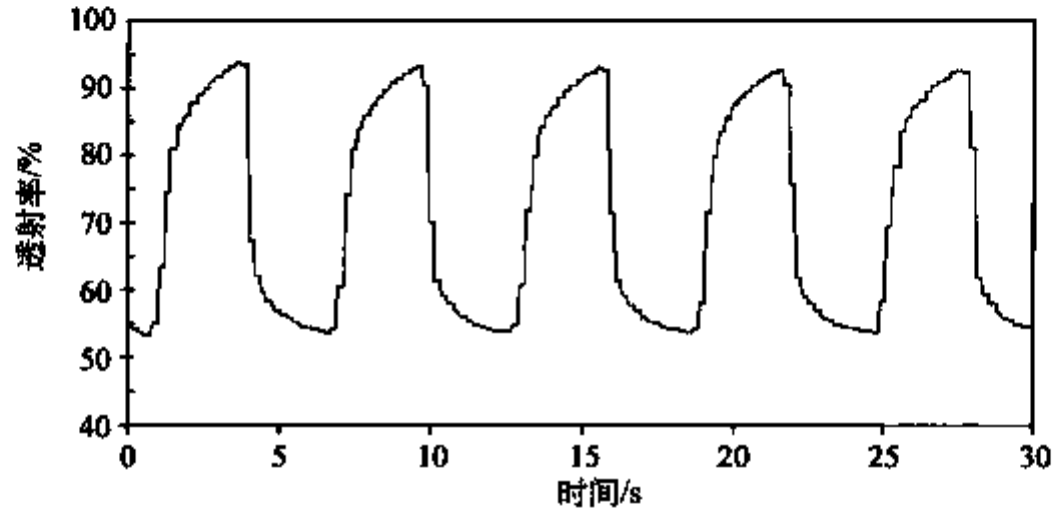


图 15　光学衰减实验（1550nm 处）

Wudl 等采用 Stille 偶联方法制备了具有电子给受体交替结构的共聚物，3，4-二氧乙基噻吩与 *N*-2′-乙基-己基-4,5-二酰亚胺-苯并噻唑形成的交替共聚物（PEDOT-EHIITN）（图 2），能带小于 1.10 eV。聚合物旋涂成膜后，其最大吸收位于近红外区 807 nm 处（图 2），将其电化学氧化，近红外吸收（850 nm）转移进人中红外区，而可见区（400～600 nm）的吸收几乎没有太大的变化（图 16）。光学衰减（波长 1500 nm）测试表明，用这类聚合物制备的光学衰减器同样具有响应时间短（4.8 s）、稳定性好等优点，可作为电化学调控光学衰减器的阳极材料得到使用。值得指出的是，不同于其他电致变色材料，该聚合物 PEDOT-EHIITN 电致变色现象仅仅出现在红外区，可见区的吸收不随电压发生变化，是一类比较特殊的红外电致变色材料[3]。

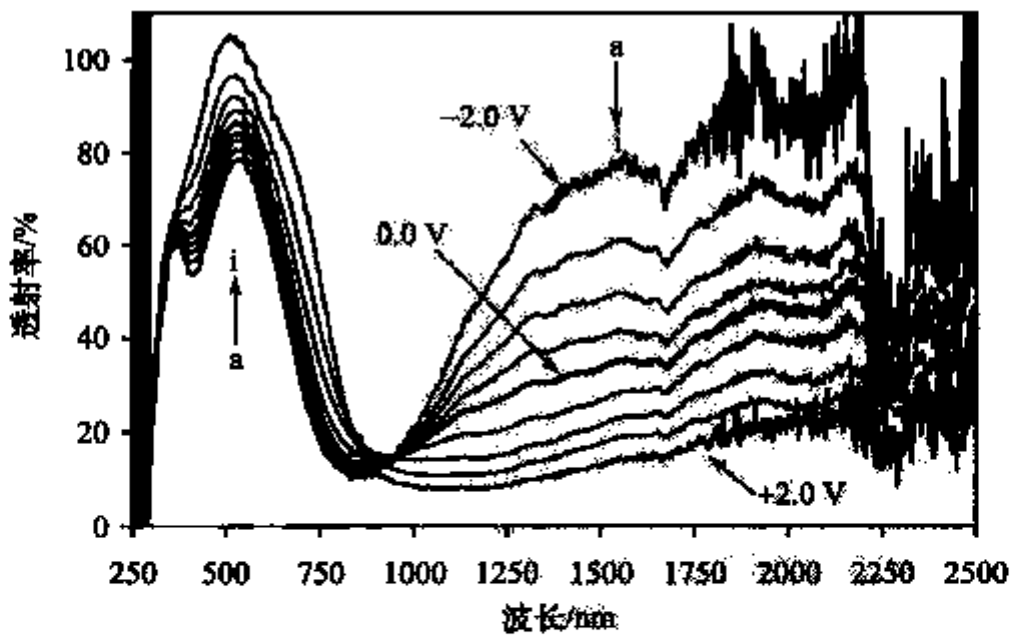


图 16　聚合物 PEDOT-EHIITN 电化学光谱

3.3 发光二极管

电致发光是指在外界电压的驱动下，由电极注入的电子与空穴复合而释放能量，并将能量传递给有机发光物质使其受到激发从基态跃迁到激发态，当受激分子从激发态回到基态时辐射跃迁而产生的发光现象，是一个将电能转化为光能的过程。20 世纪 50 年代，人们开始了用有机材料制备电致发光器件的探索[20]。1987 年，Kodak 公司的邓青云首次研制出具有实用价值的低驱动电压有机电致发光二极管（OLED）器件[21]。1990 年，Burroughes 及其合作者研究成功第一个高分子电致发光二极管（PLED），为有机电致发光显示器件的实用化奠定了基础[22]。

长久以来研究较多的有机高分子发光二极管，主要是可见区发光，即在 400～700 nm 范围内。目前，对红外发光研究很少，随着科学技术的进一步发展，红外发光二极管渐渐成为新的研究热点，可将其用作彩色显示器的红外光发射器件、光通信（波长 1310～1550 nm）激光光源系统以及光伏器件中近地太阳光的补充光源等。目前报道的有机红外发光材料主要包括窄能带共轭高分子、含有机稀土金属配合物的高分子以及有机无机杂化高分子体系。

一般来说，用于发光器件的共轭聚合物，如聚噻吩、聚对亚苯基亚乙烯基、聚芴等，其能带在 2.0～2.2 eV 范围内，对于红外发光的要求来说，能带还是略宽。通过在共轭主链上引入窄能带单体（杂环、多芳环或芳杂环等）合成交替的电子给受体主链结构使能带降至 1.8 eV 以下，是制备红外发光共轭高分子的主要方法。Cao 等采用 Suzuki 偶联反应，合成了 4，7-二（2-硒吩基）苯并噻二唑和 4，7-二(2-硒吩基)苯并硒二唑与 9，9-二辛基芴的两类无规共聚物（PFO-SeBT 和 PFO-SeBSe）（图 3），以这两类聚合物为发光活性层的聚合物发光二极管的最大电致发光峰有些已经出现在近红外区 790 nm 处（图 4），这是第一篇有关不含稀土离子、不含离子型染料的有机高分子近红外电致发光的报道[4]。Chen 等报道了一种新的芴的窄带系交替共聚物，以这种聚合物为发光活性层的聚合物发光二极管的最大电致发射峰接近 1 μm（图 17）[23]。

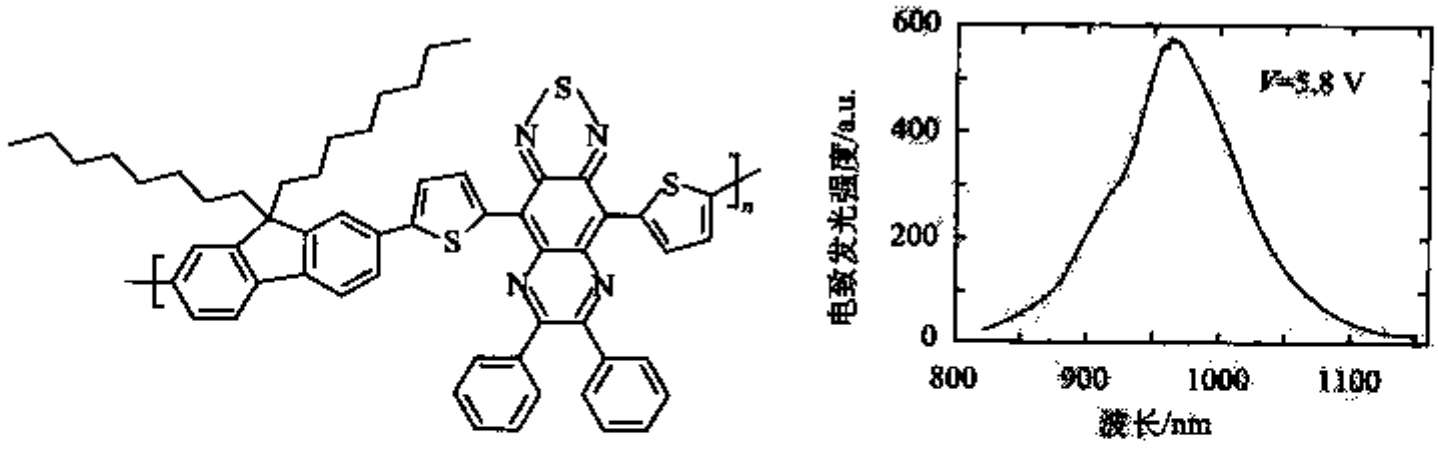


图 17　芴的窄带交替共聚物结构及聚合物电致发光光谱

有机稀土离子配合物是常见的红外发色团，发光波长可达 1500 nm 以上，并且单色性好。但由于小分子配合物难以成膜，所以人们就将其与高分子结合起来制备电致发光器件，目前主要有两种方法，即将稀土金属复合物与高分子共混，或者将稀土金属复合物通过共价键的方式连接到高分子链上。Harrison 等将镧系离子的卟啉配合物 [Ln(TPP)acac] 分别与共轭高分子取代聚亚苯基乙烯（MEH-PPV）和取代聚苯撑（PPP-OR11）共混，由于这两种共轭高分子的荧光发射峰与配体（TPP）的吸收有很好的重叠，有利于分子间的能量转移。不论是在光致发光中还是在电致发光中，配体都极大地猝灭了共轭高分子的荧光，并将被激发后的能量传递给中心的镧系离子，使其发出特征的红外荧光[24]。

不过，小分子配合物即使与高分子材料共混成膜，也会产生相分离，因而制约了材料的广泛使用。于是，人们就考虑将其直接引入到高分子结构中来。北京大学的宛新华课题组与加拿大卡尔顿大学王植源课题组合作，合成了苯乙烯类的二酰肼配体以及苯乙烯类的含咔唑基团的共单体，通过自由基共聚合的方法得到了不同配体含量的聚合物，然后通过与钌配合物进行配合，首次制备了侧链型的双核钌配合物聚合物，该聚合物具有良好的热稳定性和成膜性，电致发光最大发射峰位于 780 nm 处（图 8），该波长是目前报道的钌配合物电致发光的最大波长[7]。需要指出的是，稀土离子的发光是 4f-4f 轨道电子跃迁产生的，理论上这一跃迁是禁阻的，因而使得基于稀土离子发光的器件荧光量子效率都不高，一般都低于 0.1%。

Tessler 等还研究了共轭聚合物与无机物砷化铟纳米晶共混杂化材料的近红外电致发光性质，他们将纳米晶按一定的比例混入高分子溶液（图 9）中，用旋涂的方法制膜，器件发射峰出现在近红外区（波长 1160～1300 nm）并随纳米颗粒的大小而发生移动。器件研究表明，纳米晶的含量越大，启动电压越高，荧光量子效率也就越高，当纳米晶与共轭高分子的体积比达到 1∶1 的时候，启动电压约为 15 V，而荧光外量子效率也达到 0.5%（图 18），这是与近红外电致发光器件量子效率相关的最高的报道[9]。

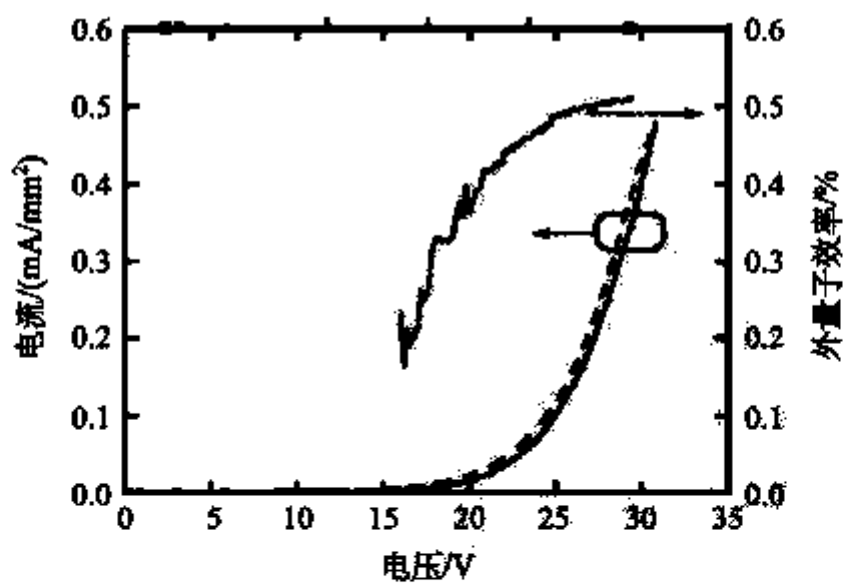


图 18 纳米晶共轭高分子发光二极管外量子效率随启动电压变化的情况

3.4 生物检测

目前，对生物大分子体内定位和代谢途径的研究方法存在一些局限性：放射性同位素示踪法会对器官组织造成损害；生物检定法和免疫分析法必须以组织切片和血液样品作为研究对象，并且生物样品的后处理复杂。近来，一种以荧光标记为基础的近红外荧光检测技术，能够在一定程度上避免这些问题的产生，进而达到在位实时无损监测诊断的目的。

各种生物样品，如血清、组织、体液等对近红外光的透过能力比可见光要高得多，特别是在波长为 700～900 nm 内，水和血红蛋白的吸收都很少，因此吸收的近红外光可以深入组织内部，激发的近红外荧光受生物组织本底的影响也很少，能够在深层组织产生信号。与此同时，这类染料还拥有紫外光区染料和同位素标记无法具备的生物安全性。在此基础上建立的各种新型光学检测手段，对我们更进一步探讨疾病形成原因、评价药物在动物体内的药效都有积极作用，进而提供了临床诊断治疗的新途径。

近红外荧光成像检测技术主要集中在小分子稀土金属配合物方面，采用有机高分子作为荧光探针的研究并不多见。一般来说，分子成像探针包含两个部分：一部分是能与生物组织特异性相结合的配体部分；另一部分是发射荧光的生色团部分。Leevy 等将能与细菌特异性结合的配体（Zn-DPA）作为取代基引入到聚合物近红外荧光发色团（羰花青染料 carbocynine）上，用来制备荧光分子探针（图 19），这样荧光发色团会有选择性地在感染细菌的位置积聚，通过近红外荧光成像技术，人们实现了对感染细菌部分原位观察检测的目的[25]。利用这一方法可以很方便地确定活体病变组织的具体部位，可以在某些情况下代替 X 光透视技术，使其安全性大大提高。

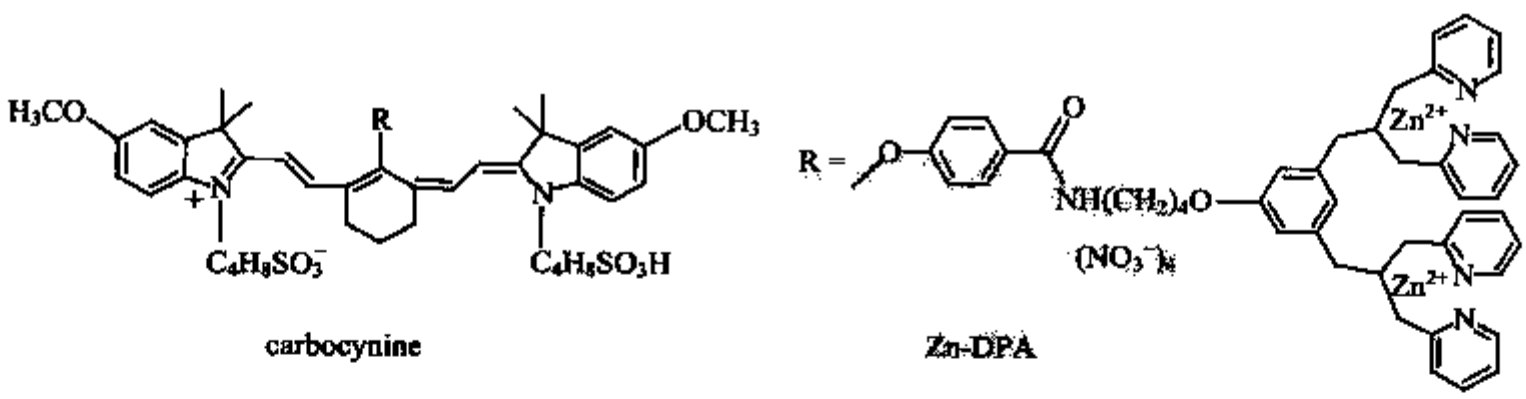


图 19 荧光分子探针结构

3.5 隐身材料

随着军事高技术的迅猛发展，世界各国的军事探测、跟踪、攻击能力越来越

强，军事目标的生存能力受到严重威胁。为了提高武器系统的作战能力和军事目标的生存能力，各国都将发展和应用隐身技术作为国防的重要研究方向。隐身是用于描述“减少目标特征信号”的专用术语，即要躲避侦察和制导手段的探测与打击。目前，除了占主导地位的雷达探测器，红外技术在侦察、捕获目标和末制导武器方面也得到了广泛的应用，因此开发红外隐身材料引起了人们的高度重视[26]。

任何物体都存在热辐射，红外作战武器正是利用这些目标的辐射特性来探测和识别目标的。目前，红外探测主要有两种探测方法：一种方法是点源探测；另一种方法是成像探测。利用涂料实现红外隐身，对于两种探测手段来讲，都是要寻找低红外发射系数的涂料[27]。导电高分子材料由于对中红外和远红外宽频范围（0.4～45 μm）内具有固定的红外发射特性，比无机半导体红外发射材料具有更多优异性能而成为红外伪装材料的重要发展方向之一，各国已研制出多种型号和性能的相关器件，军事部门正在对其进行性能测试和实用评估[28]。

作为红外隐身材料，导电高分子具有可制备成超薄大面积电致变色涂层，具有黏弹性、全固态显色、密度小、耐辐射，红外发射率变化宽、使用温度范围大等优点；同时，不同的导电高分子电致变色材料，施加电场后的红外发射率不同，因此可根据其成分、含量、电压或电流，使红外发射率呈现不同分布，从而达到智能红外伪装材料的目的；更加重要的是，导电高分子由于其独特的物理、化学性能及电磁参数可调特性，它也是一种优良的雷达波吸收材料，因此可作为具备雷达、红外相互兼容的多频谱、宽频带的隐身涂层材料[27]。美国陆军将导电高分子（PEDOT/PSS）电致变色材料应用在士兵服装上，使敌方在夜间不能探测发现；同时，根据舰船、坦克、车辆在不同环境下的伪装要求而采用导电高分子（Pan/PDPA）电致变色材料，使武器装备表面涂层既呈现不同的可见光迷彩伪装颜色，同时也可利用红外发射率不同而达到夜间和白天红外伪装的目的[29]。

3.6 热控器件

目前，在许多航天器的热控系统中都采用机械式热控百叶窗，来控制航天器与空间环境的热交换。随着空间技术的发展，特别是随着微小卫星技术的发展，机械式热控百叶窗体积大、质量重的局限性逐渐显现出来，如何小型化、轻量化、智能化解决散热问题是微小卫星热控制的关键所在。可变发射率热控器件的研究正是在这种背景下出现的新的研究热点[30,31]。

可变发射率热控器件是一种薄膜器件，它体积小、质量轻，能够根据航天器的温度，在控制信号作用下（或自主地）调节自身的红外光发射，从而达到航天器控温的目的[1]。基于对无机材料的热控器件研究较多，红外发射率变化幅度已经接近百叶窗的指标，但发射率变化幅度还不够理想，不能实现在室温附近的较

窄温区内实现较大发射率的变化，并且这种材料制备的热控器件还存在着加工成本高、密度大、太阳光吸收率大、易老化等缺点[31]。中、远红外区具有可控发射的导电高分子可以较好地克服无机材料的缺点，可以制备成超薄(<0.5 mm)、密度小（<16 mg/cm^3）、大面积（10 cm^2～1.0 m^2）的电致变色涂层，耐真空辐射、耐模拟太阳光辐射，并且使用温度范围大（－95～＋85 ℃）、材料的电致变色时间快（<2 s）、变色循环能力强（> 10^5），非常适合微型航天飞行器上热控装置的制备[33]。美国军方已经成功地将这种材料作为热敏红外控制器件应用在间谍通信卫星（NASA's ST5 microsatellite）上[32]。

4. 总结与展望

综上所述，红外光电功能高分子不仅具有重要的理论研究意义，同时还具有广泛的应用前景。国内外对其开展了大量的研究工作，在光伏、通信、发光、生物、军事、航天等方面均取得了许多重要的成果。

不过，红外光电功能高分子还存在着许多不足，从而制约了它的进一步发展。目前，用于光伏器件的红外高分子能带仍然比较宽，不能充分有效地吸收太阳光的能量；由高分子制备的红外发光装置也普遍存在着外量子效率偏低、发光性能不好的问题；红外高分子电致变色装置的响应时间过长、器件性能不稳定，不适合实际应用；在军事、航天航空等领域，红外高分子抗老化、防辐射的能力也亟待提高。如果我国能够充分借鉴现有的研制经验，加大研制力度，有可能在红外光电功能高分子研究方面取得突破性进展，为全面推进我国的能源、通信、军事、航天等领域的发展奠定基础。

[致谢] 感谢与宋乃恒博士的有益讨论及国家自然科学基金的资助。

参 考 文 献

[1] Fabian H. Chem Rev, 1992, 92: 1197～1226

[2] Andersson M R, Berggren M, Inganas O, Gustafsson G, Gustafsson-Carlberg J C, Selse D, Hjertberg T, Wennerstrom O. Macromolecules, 1995, 28: 7525～7529

[3] Meng H, Tucker D, Chaffins S, Chen Y S, Helgeson R, Dunn B, Wudl F. A. Adv Mater, 2003, 15 (2): 146～149

[4] Yang R Y, Tian R Y, Yan J G, Zhang Y, Yang J, Hou Q, Yang W, Cao Y Macromolecules, 2005, 38: 244～253

[5] Wang S, Todd E K, Birau M, Zhang J D, Wan X H, Wang Z Y, Chem Mater, 2005, 17: 6388～6394

[6] Tabakovic I, Miller L L, Duan R G, Tully D C, Tomalia D A. Chem Mater, 1997, 9 (3): 736～745

[7] Wang S, Li X Z, Xun S D, Wan X H, Wang Z Y. Macromolecules, 2006, 39: 7502～7507

[8] Yang M J, Ling Q D, Wang Y, Sun R, Zheng Q B, Eptein A J. Mater Sci Eng B, 2001, 85: 100～103

[9] Tessler N, Medvedev V, Kazes M, Kan S, Banin U. Science, 2002, 295: 1506～1508

[10] Carroll D L, Reyes-Reyes M, Kim K. Appl. Phys. Lett, 2005, 87: 083506

[11] Eldo J, Ajayaghosh A. Chem Mater, 2002, 14: 410～418

[12] Dhanabalan A, Jeroen K J van Duren, Paul A van Hal, Joost L J van Dongen, Janssen R A J. Adv Funct Mater, 2001, 11 (4): 255～262

[13] Xia Y L, Deng X Y, Wang L, Li X Z, Zhu X H , Cao Y. Macromol Rapid Cummun, 2006, 27: 1260～1264

[14] Xia Y J, Luo J, Deng X Y, Wang L, Li X Z, Li D Y, Zhu X H, Cao Y. Macromol Rapid Cummun, 2006, 27: 511～520

[15] Zhu Z G, Waller D, Gaudiana R, Morana M, Mühlbacher D, Scharber M, Brabec C. Macromolecules, 2007, 40: 1981～1986

[16] Kim J Y, Lee K, Coates N E, Moses D, Nguyen T-Q, Dante M, Heeger A J. Science, 2007, 317: 222～225

[17] Qi Y H, Desjardins P, Wang Z Y. J Opt A: Pure Appl Opt, 2002, 4: S273～S277

[18] Qi Y H, Wang Z Y. Macromolecules, 2003, 36: 3146～3151

[19] Qi Y H, Desjardins P, Meng X S, Wang Z Y. Optical Materials, 2002, 21: 255～263

[20] Helfrich W, Schneider W G. Phys Rev Lett, 1965, 14: 229～231

[21] Tang C W, Vanslyke S A. Appl Phys Lett, 1987, 51, 913～915

[22] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, Marks R N, Mackay K, Friend R H, Burns P L, Holmes A B. Nature, 1990, 347: 539～541

[23] Chen M, Perzon E, Andersson M R, Marcinkevicius S, Jonsson S K M, Fahlman M, Berggren M. Appl phys Lett, 2004, 84: 3580～3572

[24] Schanze K S, Harrison B S, Foley T J, Bouguettaya M, Boncella J M, Reynolds J R. Appl Phys Lett, 2001, 79: 3770～3772

[25] Leevy W M, Gammon S T, Jiang H, Johnson J R, Maxwell D J, Jackson E N, Marquez M, Piwnica-Worms D, Smith B D. J Am Chem Soc, 2006, 128: 16476～16477

[26] 夏新仁. 中国航天, 2002, 1: 40～44

[27] 王自荣, 余大斌, 孙晓泉. 中国涂料, 1999, 5: 39～42

[28] 方鲲, 毛为民, 吴其晔, 刘文言, 敖明. 宇航材料工艺, 2004, 2: 21～25

[29] Jassen R A J, Meskers S C J, Van. Duren J K J. Adv Funct Mater, 2003, 13 (10): 805～810

[30] 郭宁. 真空与低温, 2003, 9 (4): 187～190

[31] 吴春华, 邱家稳. 真空与低温, 2005, 11 (4): 194～196, 204

[32] Chandrasekhar P, Birur G C, Stevens P, Rawal S, Pierson E A, Miller K L. Synthetic Metals, 2001, 119: 293～294

含苯并噻（硒）二唑单元的π-共轭聚合物光电材料的研究新进展

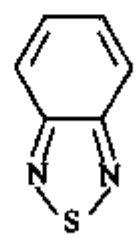
许二建　房　强

（中国科学院上海有机化学研究所　上海　200032）

作为低带宽共聚单元，苯并噻二唑已被广泛应用于π-共轭聚合物光电材料的合成，因此大量的含苯并噻二唑单元的共轭聚合物成为研究的热点而被广泛关注。与此同时，对与硫同属一族的硒所派生的硒二唑也有研究。含由硫和硒所派生的苯并噻（硒）二唑单元的共轭聚合物在有机光电材料中具有独特的性能，已被应用于有机电致发光、有机场效应和有机光伏材料。本章对含有这些单元的共轭聚合物的合成及性能的研究新进展进行总结。

1. 含苯并噻二唑单元的共轭聚合物光电材料

2，1，3-苯并噻二唑单元有以下特点：①有两个吸电子的亚胺键（C═N），这是典型的光电材料中作为电子受体的单元。②苯并噻二唑单元的高极化性，导致分子内强的相互作用。例如，杂原子接触（heteroatom contact）或π-π相互作用，从而易产生非常有序的晶体结构。③苯并噻二唑单元是非常有效的荧光发色基。由于以上原因，含有苯并噻二唑单元的π-共轭小分子和聚合物在光电材料方面得到广泛应用。



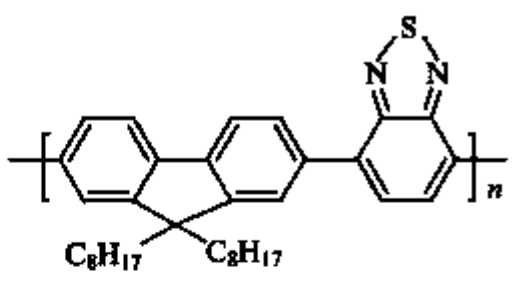
2,1,3-苯并噻二唑

已经被深入研究的含有苯并噻二唑单元的聚合物光电材料有如下几种。

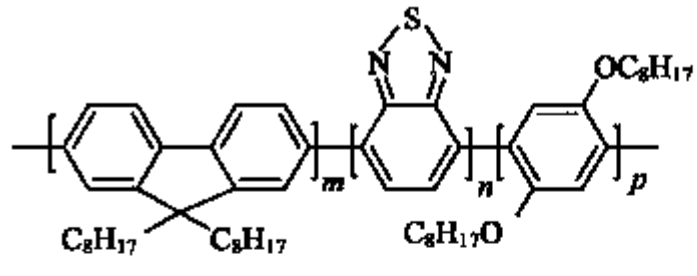
1.1　苯并噻二唑-芴共聚物

苯并噻二唑和芴的共聚物是含有苯并噻二唑单元的聚合物中研究最多的一类光电材料。聚烷基芴（PF）由于具有刚性的平面结构单元，并且9-位上极易引入柔性烷基，同时芴的均聚物有较高的带宽，所以它是一类溶解性好、荧光量子效率高（达80%以上）的蓝色发光材料。Dow化学公司广泛研究了芴的均聚物和共聚物[1]，发现聚芴的发光颜色可以由向芴中引入一个窄带宽单元（最常用是苯并噻二唑）来进行调节，由此，芴共聚物的发光颜色可以遍及整个可见光区域。此外，与芴的均聚物相比，苯并噻二唑-芴共聚物具有较高的电子亲和势

(electron affinity)，因此材料具有优异的电子传输能力。例如，聚（9,9-二辛基芴-苯并噻二唑）（F8BT），具有强的电子传输能力，在施加电场为 0.5 MV/cm 的条件下，其电子迁移率高达 10^{-3} $cm^2/(V \cdot s)$ 数量级[2]。这和目前报道的聚芴中最好的空穴传输能力基本上在一个数量级上。虽然 F8BT 有很好的电子传输能力，但是它的空穴传输能力非常差，要达到聚合物发光二极管（PLED）高的量子效率，要求聚合物具有良好的电子传输和空穴传输能力。但既具有器件期望的电荷传输能力又有特定的发射能量的聚合物是较难得到的。Alex 认为，一种解决办法是在共聚物中引入第三种单体来调节电荷传输能力，通过引入一个富电子的共聚单体烷氧基苯来调节电荷注入和传递，达到了很好的效果。聚合物 PF2BO 外量子效率为 6.0%，亮度达到 59 400 cd/cm^2，发射绿色的荧光[3]。



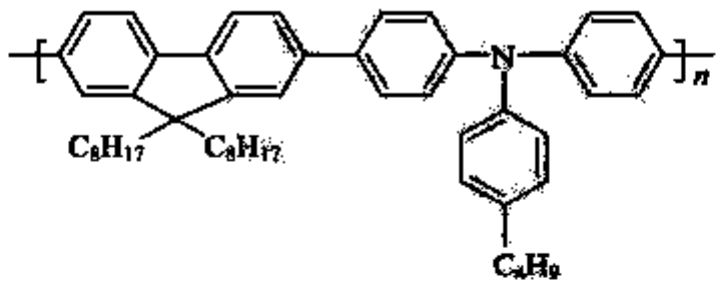
F8BT



PF2BO

由于 F8BT 具有相对高的电子亲和势（3.3 eV）和较大的离子势（5.9 eV），F8BT 可以在 PLED 器件和光伏器件中作为电子传输层。以三苯胺-芴的共聚物作为空穴传输层，聚合物 F8BT 作为电子传输层和发光层的双层 PLED 器件的亮度可达 10 000 cd/m^2，电流效率约 14.5 cd/A[4]。

Friend 小组利用相分离技术得到 F8BT 和 TFB 混合物膜，这种膜是 F8BT 和 TFB 以不同比例混合成对二甲苯溶液后旋涂而成的（基于两种聚合物在二甲苯中的溶解度不同而形成）[5]。以此聚合物的共混体为发光层，获得的器件的起动电压小于 2 V（在 2.1 V 时亮度达到 100 cd/m^2），功率效率达到 19 lm/W 以上[6,7]。作者对这种相分离的膜进行了详细的研究[8,9]。

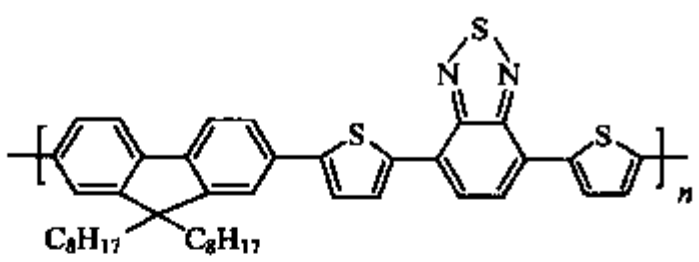


TFB

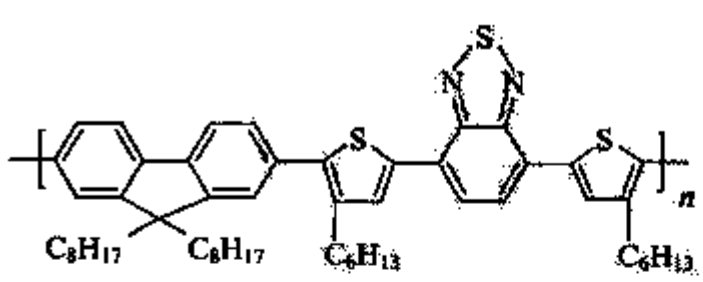
Youngkyoo Kim 利用类似的相分离膜方法，将聚 3-己基噻吩（P3HT）作为电子供体，F8BT 作为电子受体，研究了混合聚合物制作的光伏器件的性能。通过优化条件来调节器件的光伏性能，在利用对二甲苯作为溶剂（F8BT 溶解度较

差），P3HT 的含量为 60%（质量分数）时，器件（在 AM1.5 标准太阳光谱条件下）具有最高的外量子效率和能量转换效率，加入 LiF 层后能量转换效率由 0.02%增加到 0.13%[10]，即使是最好的器件，其外量子效率仍然较低。作者通过 TOF（time of flight）实验发现，混合物膜的电子迁移率的值很难检测到，而分别检测两个聚合物的载流子迁移率，发现 F8BT 的电子迁移率较低（比富勒烯低一个数量级），这可能是影响能量转换效率的因素之一。同时，TOF 实验发现，F8BT 的空穴迁移率高于其电子迁移率，其结果与原来的报道有很大的差异。由此表明，F8BT 可能是作为双极发光场效应晶体管的理想材料。基于此，作者又对 F8BT 的性质进一步进行研究，制作成底接触发光场效应晶体管，其中 Au 作为漏极，F8BT 作为半导体和发射层，旋涂聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）作为绝缘层。晶体管显示出清晰的双极传输性质，电子和空穴的各自饱和门电压下的迁移率都在 $7\times10^{-4}\sim9\times10^{-4}$ $cm^2/(V\cdot s)$。电致发光波谱和单层的发光二极管基本没有区别[11]。

1997 年，Dow 化学公司首次报道了芴/4，7-二噻吩/苯并噻二唑的三元共聚物的性质，这是一种饱和红色发光体，将它和蓝色发光体共混，获得的器件发白光，器件的功率效率达到 0.2～0.3 lm/W。曹镛小组于 2003 年研究了系列双噻吩取代的苯并噻二唑（DBT）与芴的共聚物（PFO-DBT），研究发现，仅仅改变共聚单体的比例，聚合物的性质有较大变化。这些聚合物都是饱和红光发光体，其中 DBT 在共聚物中的比例为 15%时所获器件发射波长为 663 nm 的红光，外量子效率达到了 1.4 % [12]。当 DBT 单元中噻吩的 3-位上引入烷基链后，聚合物 PFO-DHTBT 的溶解度得到很大改善，同时烷基链的引入有效地降低了聚合物的 π-π 堆积，使聚合物的量子效率增加[13]。PFO-DHTBT 系列均发饱和红色的光，相比于 PFO-DBT 系列在固态时光致发光量子效率有很大的增加，在 PFO-DHTBT 系列中，DHTBT 含量为 10%的共聚物的发射峰在 638 nm 处，并且器件电致发光的外量子效率可达到 2.54% ，电流效率 1.45 cd/A[13]。



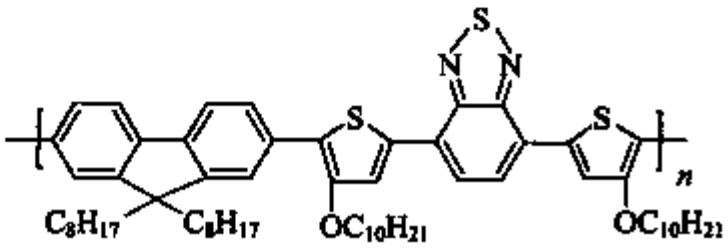
PFO-DBT



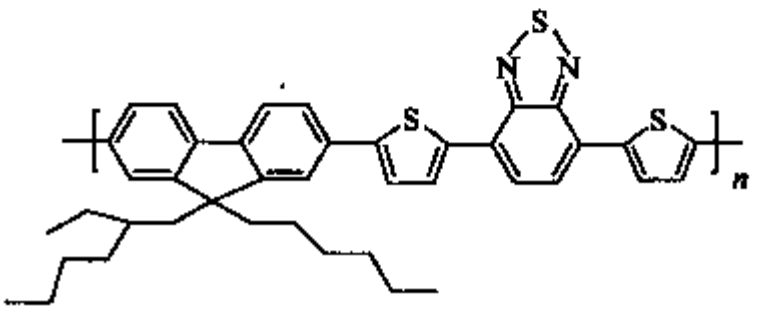
PFO-DHTBT

裴启兵等也研究了芴-双噻吩取代的苯并噻二唑共聚物的性能，不同的是，在他们使用的 DBT 单元中噻吩的 3-位上的取代基为烷氧基。聚合物 PFO-DTBT 的核磁共振谱显示，其结构规整。由于推电子的烷氧基噻吩的存在，共聚物的带

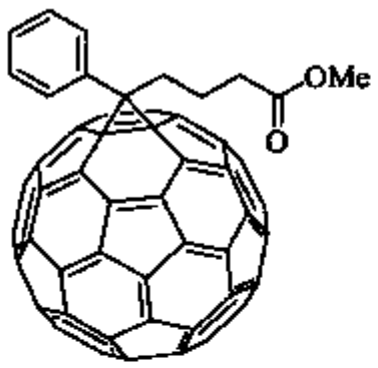
宽得到降低，电荷的传输能力增加。当共聚物和改性 C_{60}PCBM 作为活化层时，在 AM1.5 的标准太阳光谱照射下，能量转换效率可以达到 1.6%[14]。Andersson 研究了聚合物的 PFDTBT 的光伏性质，以 PCBM 作为电子受体的 PFDTBT 的本体异质结光伏器件的能量转换效率可达到 2.2%[15]。



PFO-DTBT



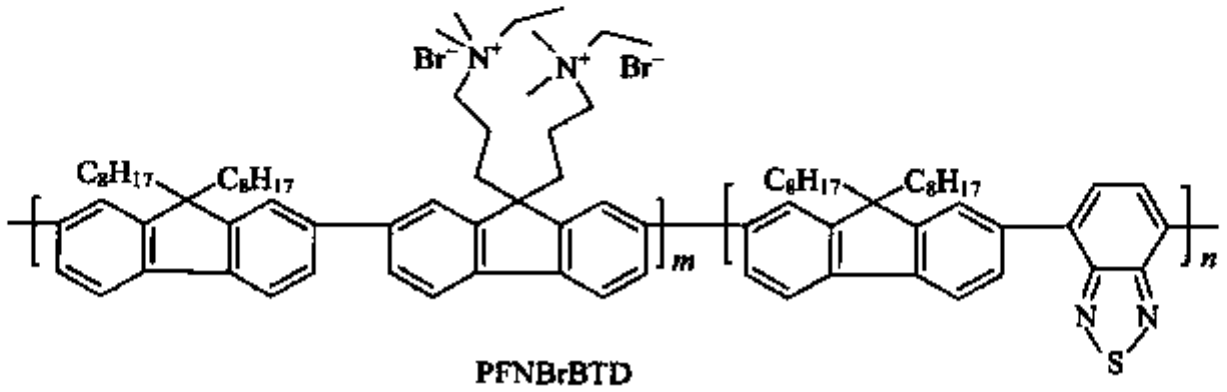
PFDTBT



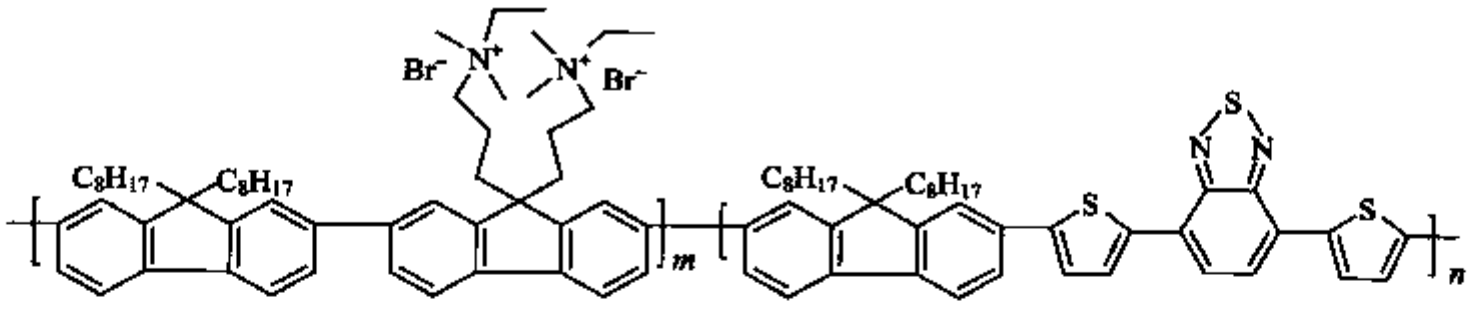
PCBM

由于共轭聚电解质在大部分非极性溶剂中不溶解，这个特殊的性质使以聚电解质作为发光层的 PLED 多层器件时可以避免界面之间的混合。但是聚电解质在 PLED 中作为发光层并不成功，激基复合物发射的存在导致器件光色不纯，器件的性能较差。曹镛合成了不同比例的聚合物 PFNBrBTD，这些聚合物结构中苯并噻二唑的两边都是主体芴，使激发态下芴和苯并噻二唑之间存在有效的能量转移，固态光致发光表明，即使苯并噻二唑含量低至 1%时，芴的光致发光也已经被完全猝灭。由于在共轭聚电解质中的激基复合物的猝灭，光致发光的绝对效率有很大的增加。用高功函 Al 作为阴极的 PLED 器件显示这些中性聚合物和季铵盐共聚物外量子效率分别高于 3%和 1%，并且聚合物发出黄色或绿色的光[16]。作者为了获得饱和红色的光，引入 4,7-二-(2-噻吩基) 2,1,3-苯并噻二唑作为低能带的共聚单体获得不同比例的聚合物 PFNBrDBT 系列，所有聚合物均发出红色的光[17,18]。Bazan 小组通过离子交换得到含有不同阴离子的PFBT-X类聚合物，通过研究发现随着阴离子逐渐变大，聚合物链间的相互作用逐渐减弱，量子效率逐渐增大[19]。接下来他们又合成聚合物 $PiBT_x$ 系列聚合物，苯基支链含有羧基官能团，动力光散射实验发现了 pH 变化对聚合物聚集的影响。溶液 pH 的变化引起的聚集对聚合物的紫外最大吸收影响不大，但是这种聚集会使聚合物光致发光产生猝灭，聚合物在低 pH 下的苯并噻二唑部分的光致发光效率要

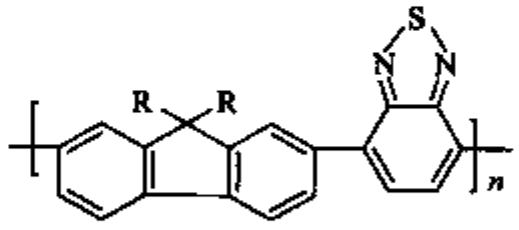
比高 pH 下的光致发光效率高，作者认为可能是因为在低 pH 下聚合物产生聚集，这种聚集效应降低了水和苯并噻二唑的接触，并且减少了非辐射的能量消耗而引起的[20]。



PFNBrBTD



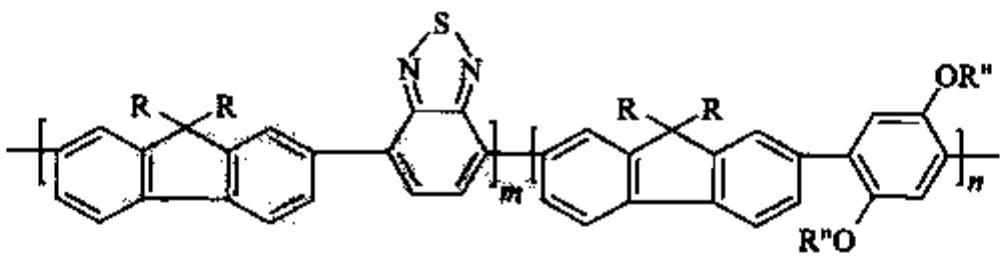
PFNBrDBT



PFBT-X

$R=(CH_2)_6N^+Me_3X$

$X=Br, BF_4, CF_3SO_3, PF_6, B(C_6H_5)_4[B(Ph)_4], B[3,5-(CF_3)_2C_6H_3]_4(BAr_4^F)$

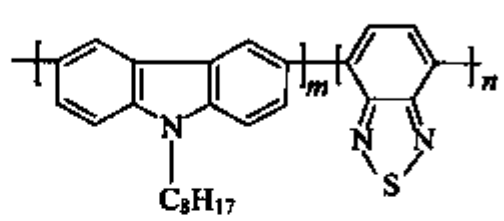


P1BT

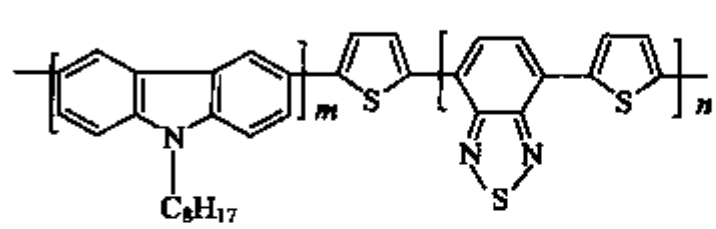
$R''=(CH_3CH_2O)_3CH_2CH_2COONa$

1.2　苯并噻二唑-咔唑共聚物

咔唑基具有强的给电子性质，可赋予材料良好的空穴传输性质。研究最多的是以咔唑为侧链的非共轭乙烯聚合物 PVK [poly(vinylcarbazole)]，它可作为蓝色主体聚合物和窄能带的激光染料的掺杂剂。近年来，将咔唑基引入聚合物主链的研究工作引起广泛的关注。2002 年，曹镛小组首次报道了咔唑和苯并噻二唑的共聚物 PCzBT 的合成和性能，发现咔唑单元和苯并噻二唑单元之间有很好的能量转移，以至于咔唑部分的光致发光和电致发光均完全猝灭。苯并噻二唑单元的引入有效地改进了聚合物的电子注入和电子传输性能，聚合物发橙红色的光[21]。为了得到发出饱和红色荧光的聚合物，作者又合成了聚合物 PCzDBT 系列。在 PCzDBT 系列中，随着 DBT 含量的增加，电致发光的波长从 668～716 nm 逐渐增加，并且外量子效率也逐渐增大，当 DBT 含量为 20%时，外量子效率达到 0.3%[22]。

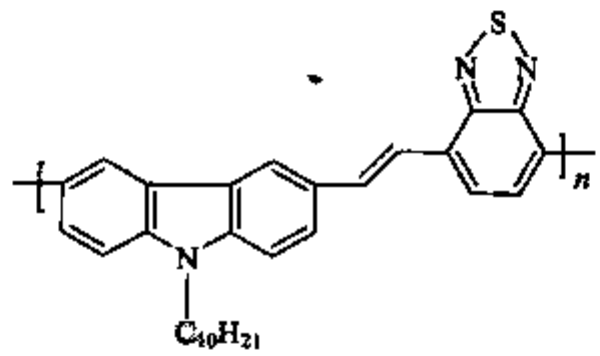


PCzBT



PCzDBT

在咔唑单元和苯并噻二唑单元间插入反式乙烯基，同样也发现了上述分子内的电荷转移现象，如 2005 年杜俊平等报道了含有咔唑的电荷转移型的 PPV 衍生物 P1，发现聚合物具有强的电荷转移性质[23]。

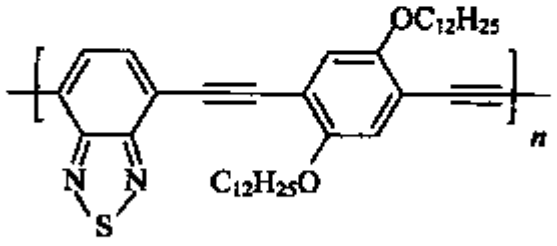


P1

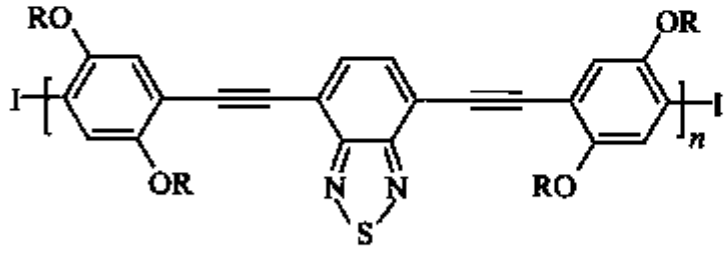
1.3　含苯并噻二唑单元的聚芳乙炔

烷氧基苯乙炔类聚合物具有稳定性好、发光强等性质，因而使其在光学、电子、传感器等方面得到较广泛的应用。这类聚合物也是 π-共轭聚合物中研究得较多的一类。2001 年，Bunz 和 Yamamoto 小组分别独立合成了苯并噻二唑和烷

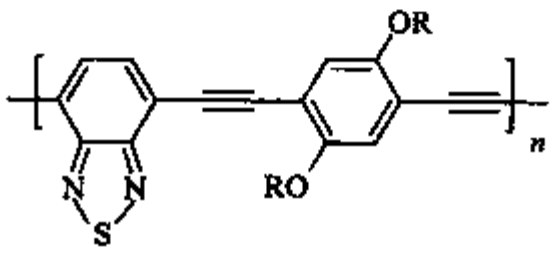
氧基苯乙炔类聚合物（PAE1，P2）[24,25]，并研究了这类聚合物的光物理性能和电化学性能，发现聚合物在固态时显现金属光泽。这类聚合物含有供电子的烷氧基苯乙炔单元和受电子的苯并噻二唑单元，容易形成分子间的 π-π 堆积，导致聚合物分子间的电荷转移，引起能带的降低。聚合物 P2 的光学带宽低至与聚烷基噻吩（1.9～2.0 eV）相近，而电化学带宽达 2.34 eV。接着，Yamamoto 通过改变烷氧基苯炔单元上不同的取代基团（聚合物 PAE3 系列），研究烷氧基链的长度对聚合物堆积性质产生的影响[26]，并且通过引入 Spacer 苯环使聚合物（聚合物 PAE2）主链扭曲程度变大，减弱了分子间的 π-π 相互作用，使其光致发光量子效率有明显的增加[27]。曹镛小组把 PPE-BT 作为电子供体和 PCBM 混合制作成光伏器件，研究了其光伏性能，但其能量转换效率较低，仅有 0.022%[28]。Bunz 小组合成了聚合物 P9～P12，随着支链的延长，从 P9～P12 薄膜的发射峰从 560 nm 到 510 nm 逐渐蓝移，聚合物 P9 几乎没有荧光，P10～P12的荧光逐步变强，作者认为这是由于支链逐渐延长，PAEBT 骨架的相互作用逐渐减弱，同时会导致主链的扭曲而引起的[29]。Schanze 小组合成了含有磺酸基阴离子（$PPEBTSO_3$）和双季铵盐［PPEBT（4＋）］类的聚电解质，发现这些聚合物在固态时存在强的荧光猝灭现象[30]。



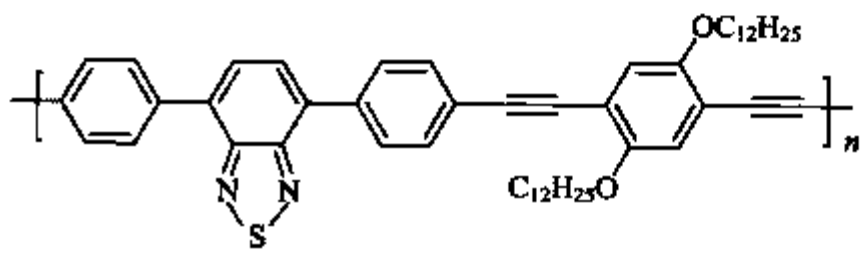
PAE1



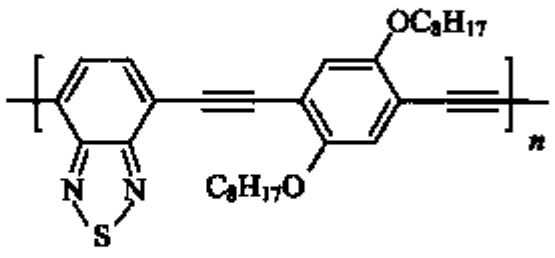
P2



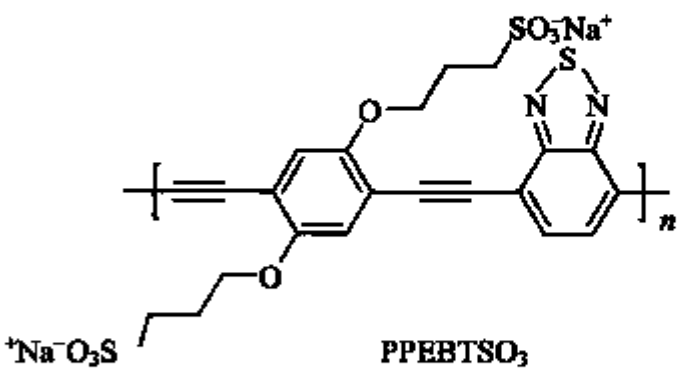
R = *n*–C_6H_{13}(PAE3a)
R = *n*–C_9H_{19}(PAE3b)
R = *n*–$C_{12}H_{25}$(PAE3c)
R = *n*–$C_{18}H_{37}$(PAE3d)



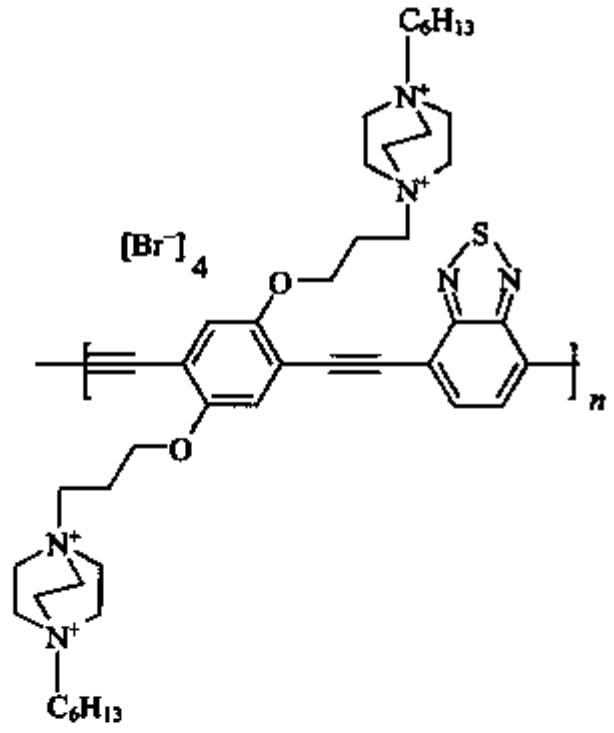
PAE2



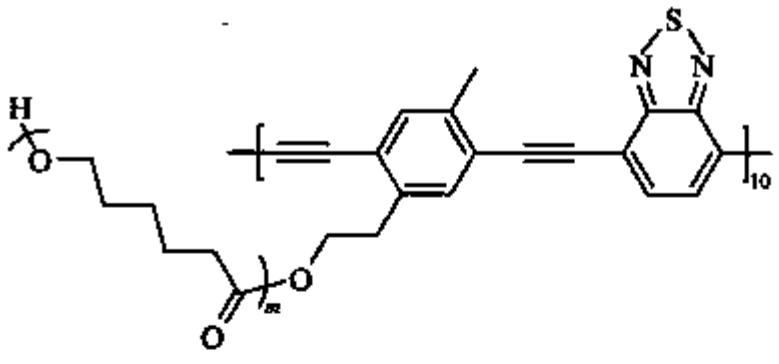
PPE-BT



PPEBTSO$_3$

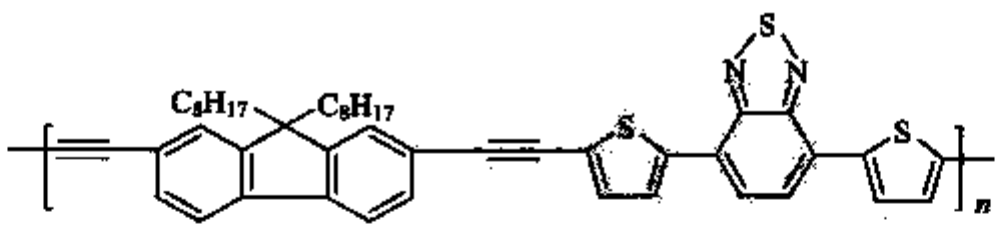


PPEBT(4+)

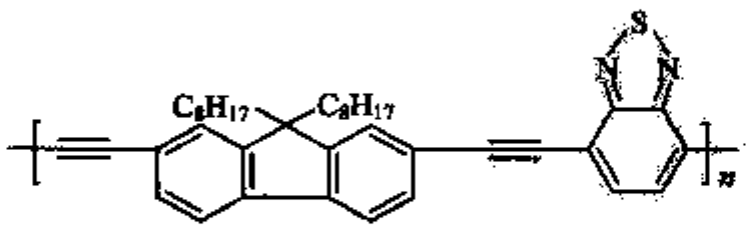


P9~P12(m=3, P9; m=37, P10; m=164, P11, m=1219, P12)

PAE 系列在固态时荧光量子效率均不能令人满意（0.001%～0.15%），这可能是由于刚性的原因导致分子内的消散比较困难。曹镛小组将低能带的单体引入到芴炔主链中得到一系列红色荧光聚合物（PFEDBT 和 PFEBT 系列）。分子内和分子间存在有效的能量转移，从而提高聚合物的发光量子效率。聚合物 PFEDBT 系列中，当 DBT 含量为 7% 时，聚合物发射峰在 638 nm 处，外量子效率可达到 0.41%[31]。



PFEDBT

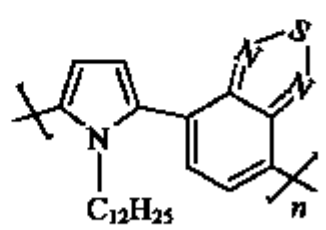


PFEBT

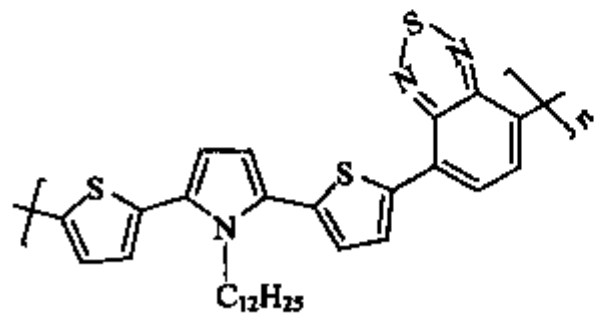
1.4 含苯并噻二唑单元的 *N*-烷基吡咯类聚合物

聚吡咯作为导电材料已引起广泛关注，但是由于聚吡咯的氧化电势较低（−0.2 V vs. SCE）以及难获得和保持它的非掺杂形态，因此其应用受到限制。将吡咯引入到发光二极管和场效应晶体管等方面的研究较少。Janssen 小组在 2001 年对苯并噻二唑和 *N*-烷基吡咯的共聚物的光电性质进行了研究，发现 PDPB 的光学带宽为 2.03 eV，在氯仿中光致发光峰值为 640 nm，固态时红移了 20 nm，并且有强的荧光猝灭现象。用这类聚合物制作的器件虽然不发光，但是聚合物的本体异质结光伏器件显示具有光伏特性，不过其能量转换效率仅有 0.2%[32]。

随后，作者又研究了 *N*-烷基吡咯和苯并噻二唑共聚物的性质，利用钯催化的 Still 偶联合成了聚合物 PTPTB[33]，研究了这种以富电子的 *N*-十二烷基-二(2-噻吩基）吡咯和缺电子的苯并噻二唑单元交替连接的窄能带（E_g～1.6 eV）聚合物的光伏性能和发光性能。PTPTB 和富勒烯衍生物 PCBM 等摩尔混合作为活化层的光伏器件，在 AM1.5 标准太阳光照射下能量转化效率为 1%。进一步对 PTPTB 电致发光性质进行研究发现，PTPTB 电致发光发射波长为 800 nm，起亮电压小于 4 V。PTPTB 是第一个低能带的光伏活性材料且发光在近红外的电致发光材料[34～37]。



PDPB

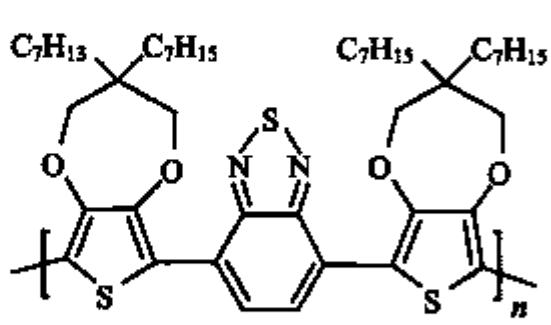


PTPTB

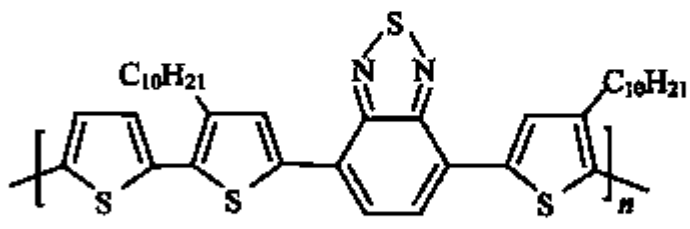
1.5 苯并噻二唑-噻吩类共聚物

窄能带杂环聚合物是一类很有发展潜力的光伏材料，如前述聚合物 PTPTB。具有推拉结构的单元能够很好地降低聚合物的能带，噻吩和吡咯常被用作窄能带杂环聚合物的电子供体部分。由于 PEDOT［聚（3，4-二乙撑-二氧-噻吩)］具有很好的导电性、稳定性和低带宽等特点，Jin 小组将拉电子的苯并噻二唑基团引入 PEDOT，将获得的共聚物 poly(heptyl$_4$-PTBT）作为空穴传输材料，用于敏化电池，能量转换效率高达 3.1%[38]。曹镛小组合成了窄能带聚合物 PDDBT，聚合物具有很宽的吸收波长（330～895 nm），光伏器件显示在 AM1.5 标准太阳光照射下，能量转换效率为 0.13%，开路电压为 0.65 V，短路电流为

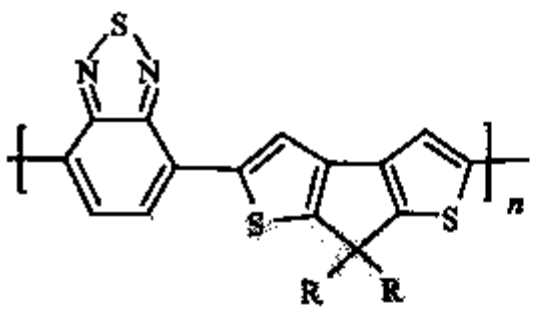
0.6 mA/cm^2，单层电致发光器件发出在 830 nm[39]处的近红外光。Mühlbacher 小组合成了环戊二噻吩衍生物与苯并噻二唑的共聚物 PCPDTBT1，它具有很好的电荷传输性质和适宜的电子能级，以苯基 C_{71}-丁酸甲酯（$PC_{71}BM$）作电子受体的本体异质结光伏器件，在 AM1.5 标准太阳光照射下能量转换效率在 3.2% 以上，短路电流（I_{sc}）为 10～11 mA/cm^2，并且在整个可见光谱范围内（波长 400～800 nm）外量子效率达 25%以上，并且在 700 nm 左右可达到 38%[40]。PCPDTBT1 是第一个在红外光区域具有高效光伏性能的低能带聚合物。基于以上研究，这类聚合物的光电性质引起了关注。Müllen 对聚合物 PCPDTBT1 的场效应进行了研究，得到了满意的场效应晶体管性能，其迁移率值为 0.17 cm^2/（V·s），并且聚合物具有形成薄层状超分子结构的自组装能力[41]。Heeger 研究了聚合物 PCPDTBT2 的光导性质，聚合物 PCPDTBT2 有很宽的光导响应性（波长 300～850 nm），其中 PCPDTBT2 和 PCBM 混合的光响应性要比单纯的 PCPDTBT2 高约 100 倍，这使它易于在聚合物光伏器件中形成有效的光捕获和载流子拉出。以 PCBM 作电子受体的本体异质结光伏器件的能量转换效率达到 3.5%[42]。



Poly(heptyl$_4$-PTBT)



PDDBT

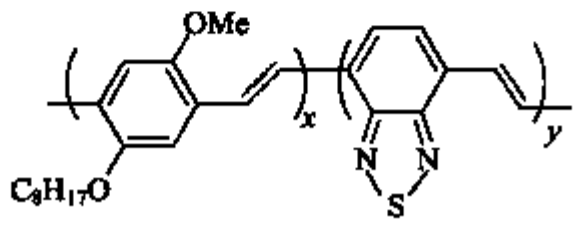


PCPDTBT1 R=2-乙基己基; PCPDTBT2 R=正十六烷基

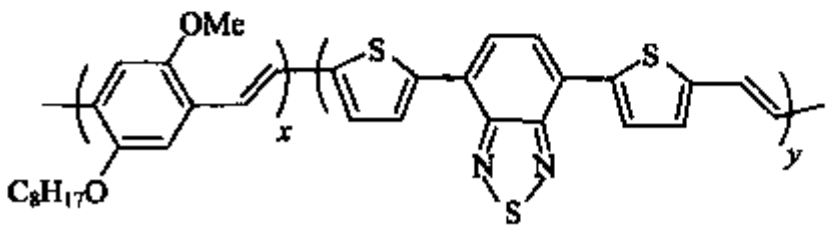
1.6 含苯并噻二唑单元的聚苯撑乙烯

1990 年，英国剑桥大学的 Burroughes 等发表了以共轭高分子 PPV 作为发光层的 PLED 器件，从此，PLED 引起了人们的广泛兴趣。由于其热稳定性和量子效率均较高，PPV 类发光材料是目前研究得较多的一类光电材料。曹镛小组利用 Still 偶联合成了 PMOPVBTV 系列聚合物，在聚合物内存在从对苯撑乙烯

部分到苯并噻二唑部分有效的能量转移，电致发光波长为 659～724 nm，并且随着苯并噻二唑含量的增加发射波长逐步红移[43]。将苯并噻二唑单元替换为 4，7-二噻吩基-2，1，3-苯并噻二唑（DBT），则聚合物 PMOPV-DBTV 系列的电致发光波长移至近红外区域。其中，当 DBT 含量为 30%时，发射峰出现在 760 nm 处。但是这类聚合物的发光亮度和外量子效率都较低[44]。

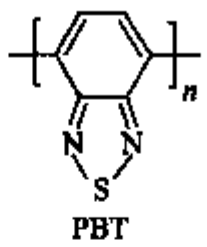


PMOPVBTV



PMOPV-DBTV

1.7 苯并噻二唑均聚物



PBT

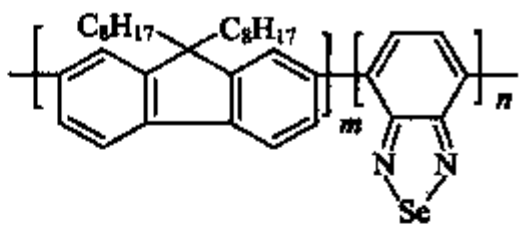
1997 年，Yamamoto 研究小组报道了使用 4，7-二溴苯并噻二唑作为单体，$Ni(COD)_2$ 作为催化剂，合成苯并噻二唑均聚物的方法。所得到的自聚物（PBT）因分子结构的高度对称性，材料表现为不溶不熔、无法加工，详细的光电性能也难以表征，使其应用受到很大限制[45]。

迄今，尽管关于含苯并噻二唑单元的共聚物的报道很多，但由于这些共聚物分子结构中第二或第三结构单元的存在，整个共聚物的 LUMO 值与由单一的苯并噻二唑单元组成的均聚物的 LUMO 值有较大差别。因此，研究可溶性苯并噻二唑均聚物的合成及其电子传输性能以及对提高 PLED 效率的贡献，具有较大的学术和应用价值。

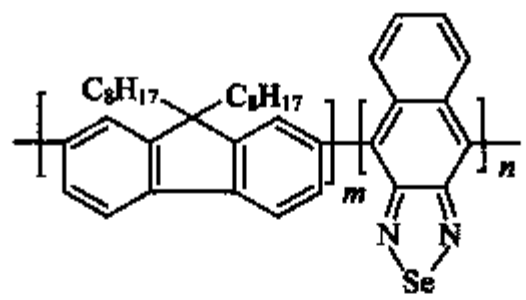
2. 含苯并硒二唑单元的共轭聚合物光电材料

虽然元素硒和硫在同一主族，有着类似的性质，但是由于硒原子相比于硫原子电负性要小，原子半径要大，也更易极化，杂环中引入硒原子会对聚合物的发光性质有很大的影响。2003 年，曹镛小组首先把苯并硒二唑作为电子受体引入到 PLED 中来，利用钯催化的 Suzuki 反应合成了不同比例的芴和苯并硒二唑聚合物 DOFBSeD 系列，发现杂环中硒取代硫后，PLED 器件的电致发光红移50～60 nm，含有苯并硒二唑的共聚物相比于含硫的苯并噻二唑类似物有着更窄的能带，并且证明了聚合物具有强的分子内的能量转移和分子间的能量转移[46]。随后，他们合成了萘并硒二唑和 9，9-二-辛基芴共聚 DOFNSeD 系列的聚合物，萘并硒二唑的含量为 1%时，聚合物 DOFNSeD 的单层器件量子效率为 3.1%，最

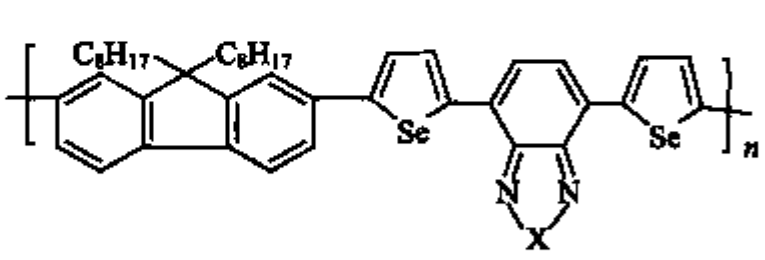
大发射峰在 657 nm 处，CIE 坐标为（0.64，0.33），这在当时是具有最高发光效率的饱和红色聚合物[47]。随后，合成了 Se 的含量增加的聚合物 PFO-SeDBSe 和 PFO-SeDBT。由于芴和窄能带单元间有很好的能量转移，光致发光和电致发光由窄能带的单元来控制，发光在近红外区 670～790 nm。但是随着 Se 含量的增加，光致发光量子效率有明显的降低，作者把这种现象归因于 Se 的重原子猝灭现象[48]。为了获得饱和红色和近红外的发光材料，他们又合成了苯并硒二唑和芴的 PPV 类聚合物 PMOPV-BSeV 系列，Se 的引入，使得它们的发光在饱和红色到近红外之间，其中苯并硒二唑的含量为 1%（摩尔比）时，聚合物的外量子效率为 0.26%，CIE 坐标为（0.65，0.34）[49]。



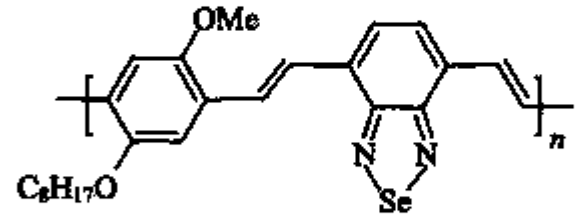
DOFBSeD



DOFNSeD

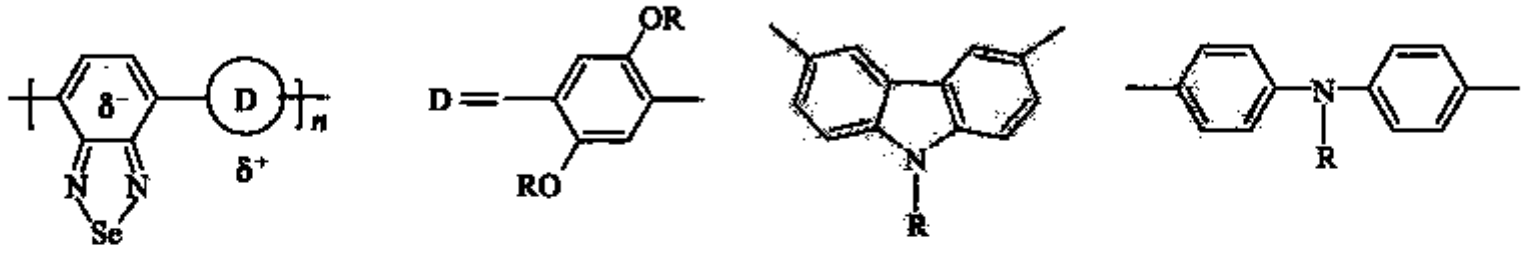


PFO-SeDBT, X=S; PFO-SeDBSe, X=Se



PMOPV-BSeV

Yamamoto 小组也合成了含有苯并硒二唑单元的电荷转移聚合物。咔唑和苯胺 C—N—C 单键是非共轭性质的，但是共聚物却可以通过咔唑和苯胺形成一个延伸的电子体系，量子化学计算发现这种 D-A（donor-acceptor）结构的聚合物存在电子转移现象，作者通过紫外吸收和光致发光谱均证实了该聚合物存在明显的电荷转移[50]。



3. 小　结

本章介绍了含苯并噻（硒）二唑单元的π-共轭聚合物光电材料的研究进展。由于这类聚合物所具有的独特性能，相信随着对π-共轭聚合物的研究的进一步深入，此类聚合物的研究仍将受到人们的重视，并且会得到进一步的发展。

参 考 文 献

[1] Bernius M, Inbasekaran M, Woo E, Wu Ws, Wujkowski L. Journal Of Materials Science: Materials In Electronics, 2000, 11: 111

[2] Campbell A J, Bradley D D C, Antoniadis H. Appl. Phys. Lett, 2001, 79: 2133

[3] Herguth P, Jiang X Z, Liu M S, Alex K Y J. Macromolecules, 2002, 35: 6094

[4] He Y, Gong S, Hattori R, Kanicki. J. Appl. Phys. Lett, 199, 74: 2265

[5] Arias A C, MacKenzie D, Stevenson R, Halls J J M, M. Inbasekaran, Friend R H, Macromolecules, 2001, 34: 6005

[6] Morteani A C, Dboot A S, Kim J S, Silva C, Greenham N C, Murphy C, Moons S, Burroughes J H, Friend R H. Adv. Mater, 2002, 14: 1709

[7] Kim J S, Ho P K H., Murphy C E, Friend R H. Macromolecules, 2004, 37: 2861

[8] Snaith H J, Arias A C., Morteani A C, Silva C, Friend R H. Nano Lett, 2002, 2: 1353

[9] Kim J S, Ho P H, Murphy C E, Baynes N, Friend R H. Adv. Mater, 2002, 14: 206

[10] Kim Y, Cook S, Choulis S A, Nelson J, Durrant J R, Bradley D D C. Chem. Mater, 2004, 16: 4812

[11] Zaumseil J, Donley C L, Kim J S, Friend R H, Sirringhaus H. Adv. Mater, 2006, 18: 2708

[12] Hou Q, Xu Y S, Yang W, Yang R Q, Yuan M, Peng J B, Cao Y. Synth. Met, 2003, 135～136: 179

[13] Hou Q, Zhou Q M, Zhang Y, Yang W, Yang R Q, Cao Y. Macromolecules, 2004, 37: 6299

[14] Shi C J, Yao Y, Yang Y, Pei Q B. J. Am. Chem. Soc, 2006, 128: 8980

[15] Sevensson M, Zhang F L, Veenstra S C, Verhees W J H, Hummelen J C, Kroon J M, Inganas O. Andersson M R Adv. Mater, 2003, 15: 988

[16] Huang F, Hou L, Wu H, Wang X, Shen H, Cao W, Yang W, Cao Y. J. Am. Chem. Soc, 2006, 128: 9845

[17] Huang F, Hou L T, Shen H L, Jiang J X, Wang F, Zhen H Y, Cao Y. J. Mater. Chem, 2005, 15: 2499

[18] Shen H L, Huang F, Hou L T, Wu H B, Cao W, Yang W, Cao Y. Synth. Met, 2005, 152: 257

[19] Yang R Q, Garcia A, Korystov D, Mikhailovsky A, Bazan G C, Nguyen T. J. Am. Chem. Soc, 2006, 128: 16532

[20] Wang F, Bazan G C. J. Am. Chem. Soc, 2006, 128: 15786

[21] Huang J, Niu Y H, Yang W, Mo Y Q, Yuan M, Cao Yong. Macromolecules, 2002, 35: 6080

[22] Huang J, Xu Y S, Hou Q, Yang W, Yuan M, Cao Y. Macromol. Rapid Commun, 2002, 23: 709

[23] Du J P, Fang Q, Chen X Y, Ren S J, Cao A M, Xu B. Polymer, 2005, 46: 11927

[24] Bangcuyo C G., Evans U, Myrick M L, Bunz U H F. Macromolecules, 2001, 34: 7592～7594

[25] Morikita T, Yamaguchi S, Yamamoto T. Adv. Mater, 2001, 13: 1862

[26] Yamamoto T, Fang Q, Morikita T. Macromolecules, 2003, 36: 4262

[27] Fang Q, Tanimoto A, Yamamoto T. Synth. Met, 2005, 150: 73

[28] Lu S L, Yang M J, Luo J, Cao Y. Synth. Met, 2004, 140: 199

[29] Wang Y Q, Park J S, Leech J P, Miao S B, Bunz U H F. Macromolecules, 2007, 40: 1843~1850

[30] Zhao X Y, Pinto M R., Hardison L M., Mwaura J, Müller J, David H J, Kleiman W V D, Reynolds J R, Schanze K S. Macromolecules, 2006, 39: 6355

[31] Shi C J, Wu Y, Zeng W J, Xie Y Q, Yang K X, Cao Y. Macromol. Chem. Phys, 2005, 206: 1114

[32] Dhanabalan A., Dongen J L van, Duren J J K J H, Janssen M, Hal P A van, Janssen R A J. Macromolecules, 2001, 34: 2495

[33] Dhanabalan A, Hal P A van, Duren J K J van, Dongen J L J van, Jassen R A J. Synth. Met, 2001, 119: 169

[34] Dhanabalan A, Duren J K J van, Hal P A. van, Dongen J L J van, Jassen R A J. Adv. Funct. Mater, 2002, 12, 709

[35] Dhanabalan A, Duren J K J van, Hal P A. van, Dongen J L J van, Jassen R A J. Synth. Met, 2001, 121: 1587

[36] Brabec C J, Shaheen S E, Fromherz T, Padinger F, Hummelen J C, Dhanabalan A, Jassen R A J, Sariciftci N S. Synth. Met, 2001, 121: 1517

[37] Dhanabalan A, Duren J K J van, Hal P A. van, Dongen J L J van, Jassen R A J. Adv. Funct. Mater, 2001, 11: 255

[38] Shin W U, Kim S C, Lee S-J, Jeon H-S, Kim M-K, Naidu B V K, JIN S-H, Lee J-K, Lee J W, Gal Y-S. J. Polym. Sci Part A: Polym Chem, 2007, 45: 1394

[39] Xia Y J, Deng X Y, Wang L, Li X Z, Zhu X H, Cao Y. Macromol. Rapid Commun. 2006, 27: 1260

[40] Mühlbacher D, Scharber M, Morana M, Zhu Z G, Waller D, Gaudiana R, Brabec C. Adv. Mater, 2006, 18: 2884

[41] Zhang M, Tsao H N, Pisula W, Yang C D, Mishra A K, Mullen K. J. Am. Chem. Soc, 2007, 129: 3472

[42] Soci C, Hwang I-W, Moses D, Zhu Z G, Waller D, Gaudiana R, Brabec C J, Heeger A J. Adv. Funct. Mater, 2007, 17: 632

[43] Li X Z, Zhang Y, Yang R Q, Huang J, Yang W, Cao Y. J. Polym. Sci Part A: Polym Chem, 2005, 43: 2325

[44] Li X Z, Zeng W J, Zhang Y, Hou Q, Yang W, Cao Y. Eur Polym J, 2005, 41: 2923

[45] Kanbara T, Yamamoto T, Chem. Lett., 1993, 3: 419

[46] Yang R Q, Tian R Y, Hou Q, Yang W, Cao Y. Macromolecules, 2003, 36: 7453

[47] Yang J, Jiang C Y, Zhang Y, Yang R Q, Yang W, Hou Q, Cao Y. Macromolecules, 2004, 37: 1211

[48] Yang R Q, Tian R Y, Yan J G, Zhang Y, Yang J, Hou Q, Yang W, Zhang C, Cao Y. Macromolecules, 2005, 38: 244

[49] Li X Z, Zeng W J, Xia Y J, Yang W, Cao Y. J. Appl. Poly Sci, 2006, 102: 4321

[50] Yasuda T, Imase T, Yamamoto T. Macromolecules, 2005, 38: 7378

第四篇

生物高分子与医用高分子

蛋白质作为模板的分子印迹聚合物

宓怀凤

（南开大学　功能高分子教育部重点实验室　天津　300071）

1. 分子印迹技术的发展概况

1.1　分子印迹技术的发展历史及国内外研究状况

分子印迹技术的出现最初源于20世纪40年代的免疫学，当时诺贝尔化学奖得主Pauling首次提出抗体形成学说[1]，其要点是抗体在形成时其三维结构尽可能地与抗原形成多重作用位点，抗原作为一种模板就会“铸造”在抗体的结合部位。尽管后来的“克隆选择”理论否定了这一学说，但它却为广大科研工作者留下了巨大的想象空间。1949年，Dickey首先提出了“分子印迹”这一概念[2]，但它在很长一段时间内没有引起人们的重视。到1972年，德国Heinrich Heine大学的Wulff研究小组首次成功制备出分子印迹聚合物（molecular imprinted polymer，MIP）作为模拟酶用于旋光物质分离[3]，使这方面的研究产生了突破性进展。1993年，瑞典Lund大学的Mosbach研究小组在Nature上发表了茶碱分子印迹聚合物[4]的研究报道后，使这一技术被世界瞩目并得到迅速发展。分子印迹技术的应用研究涉及的领域非常广泛，包括分离纯化[5]、化学催化[6]、模拟生物转化[7]、分析传感[8]和模拟酶[9~11]等。目前，从事分子印迹技术研究的国家主要有瑞典、德国、美国、英国、日本、中国等10多个国家。我国从事该领域的研究已有10多年，主要研究单位有南开大学、天津大学、北京大学、吉林大学、湖南大学、上海大学、中国科学院大连化学物理研究所、中国科学院兰州化学物理研究所、军事医学科学院毒物所、防化研究院等科研院所和高等学校。表1中列出了美国科学情报所（ISI）SCI数据库收录的2001～2006年每年发表的有关分子印迹聚合物和蛋白质印迹聚合物的论文数量。

表1　2001～2006年发表的有关分子印迹聚合物和蛋白质印迹聚合物的论文数量

年份	2001	2002	2003	2004	2005	2006
有关分子印迹聚合物SCI收录论文数量/篇	129	132	146	201	248	279
其中有关蛋白质印迹聚合物论文数量/篇	6	3	7	16	23	32

分子印迹技术之所以能得到如此快速的发展，是因为这种方法具有许多不可比拟的优点，主要包括预定性（predetermination）、识别性（recognition）以及由此产生的实用性（practicability）。因为模板分子和功能单体形成的这种自组装结构是在聚合之前预定形成的，所以这种预定性就决定了人们可以按照自己的目的来制备不同的分子印迹聚合物，以满足各种不同的需要；识别性是因为MIP是按照模板分子的结构定做的，它具有能识别该模板分子的特定的识别空腔结构和识别位点，因而其特异性识别作用很强；实用性是指分子印迹聚合物的稳定性好，不受高温、酸碱的影响，同天然生物分子识别系统，如酶和底物、抗原和抗体、受体和激素相比能够抵御比较恶劣的环境影响，而且储存条件温和，能够长时间地保留识别性能。正因为分子印迹聚合物有上述优点，所以它在许多领域都有着广阔的应用前景。

1.2 分子印迹技术的基本概念和原理

分子印迹技术就是制备对模板分子具有特异识别性和高度选择性的高分子聚合物。分子印迹聚合物制备的原理是在适当的溶剂中依靠模板分子与功能单体之间的共价或非共价作用形成模板分子的衍生物或复合物，然后用交联剂交联聚合制备得到高分子聚合物。在除去模板分子之后，在聚合物的骨架中就留下了与模板分子在空间结构、尺寸大小、结合位点互补的空穴，从而对模板分子具有特异识别性能（图1）。

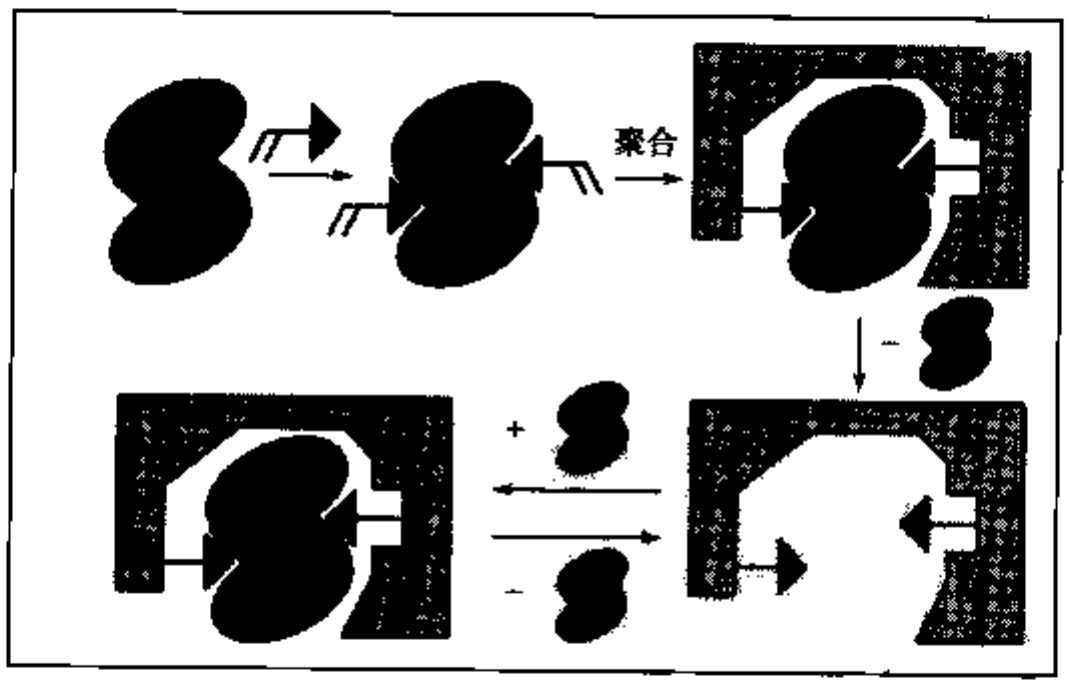


图1 分子印迹过程示意图

这个三维空穴的空间结构和功能单体的种类是由模板分子的结构和性质来决定的。由于用不同的模板分子制备的分子印迹聚合物具有不同的结构和性质，所以一种印迹聚合物只能专一地与一种分子相结合，类似于“锁”和“钥匙”，即

印迹聚合物对该模板分子具有选择性识别作用。Mosbach 提出，一个理想的分子印迹聚合物应具备以下性质[12]：一是具有适当的刚性，聚合物在脱去模板分子后仍能保持空穴原来的形状和大小；二是具有一定的柔性，使底物与空穴的结合能快速达到平衡，并具有亲和位点的可接近性；三是具有一定的机械稳定性，这一点对于高效液相色谱（HPLC）尤为重要；四是具有热稳定性，使其能在较高温度环境下使用，因为对于一般的反应来说，较高的温度在动力学上更有利。

1.3 印迹聚合物的制备原理

印迹聚合物的形成需要基质单体、官能团单体和模板分子三者的相互作用，其制备方法主要有两种：由 Wulff 等创立和发展起来的共价键法（预组装）[13]和由 Mosbach 等发展起来的非共价键法（自组装）[14]（图 2）。非共价法的分子识别过程更接近于生物界天然的分子识别系统，而且印迹聚合物制备过程相应比较简单，所以该方法发展较快，研究和应用更为普遍。

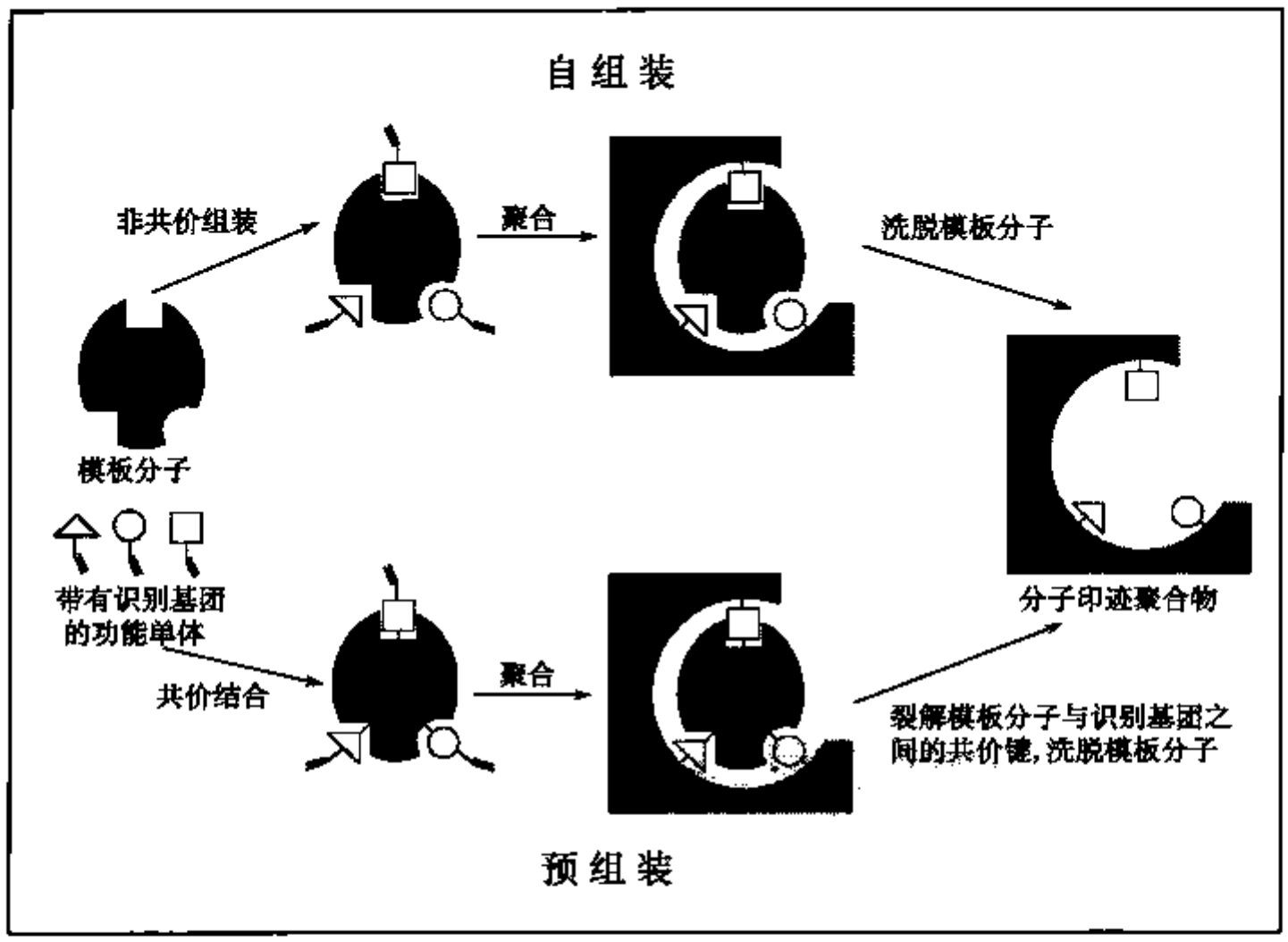


图 2 分子印迹聚合物的制备方法

1.3.1 分子预组装过程——共价键结合作用

在共价印迹技术中，模板分子与功能单体通过可逆的共价作用先形成复合

物，然后单体交联聚合，聚合后再通过化学方法打开共价键去除模板分子。可通过共价作用形成的最具代表性的物质是硼酸酯。其优点是能够生成相当稳定的三角形的硼酸酯，在碱性水溶液中或在—NH_2、哌啶等含氨基化合物存在的条件下生成四角形的硼酸酯。这种四角形的硼酸酯与二醇能极快地达到平衡，其平衡速度与非共价键作用相当[15]。在空穴中若含有两个硼酸基团的分子印迹聚合物，将其用于拆分印迹分子的外消旋体时会呈现出很高的选择性[16]。但是，并不是结合位点越多，其选择性越高。研究结果表明，3 个硼酸基团、3 种不同的共价键结合作用或 3 种以上的非共价键结合作用均会导致较低的分离能力[17、18]，其主要原因是这类分子印迹聚合物的结合位点与印迹分子之间的结合速度很慢。席夫碱形成的共价键也被广泛地研究[19]。Shea 等利用缩酮引入结合基团，将羰基基团之间不同距离的二酮用可聚合的二醇进行处理，然后除去印迹分子制备具有很高的选择性分子印迹聚合物[20]。

共价印迹过程中单体和模板分子间的作用力强，形成的复合物稳定，所得的印迹聚合物对模板分子具有高的选择性，但印迹过程复杂，并且涉及共价键的形成和断裂，其所需能量较高，从聚合物中除去模板分子比较困难，同时较慢的结合动力学也不利于分离。

1.3.2 分子自组装过程——非共价键结合作用

在非共价型分子印迹聚合物中，聚合前模板分子通过弱相互作用[21]，如氢键、偶极、静电引力、金属配位、疏水作用等，与功能单体形成分子复合物，再进一步聚合交联后除去模板分子，得到非共价型的分子印迹聚合物。由于其结合机理类似于天然生物分子，因此它成为分子模板印迹技术研究的焦点。绝大多数的分子印迹过程都采用这种作用形式。

利用最多的非共价作用是氢键。由于氢键具有方向性和饱和性，作用力较强，因此能够用来制备较高选择性的分子印迹聚合物。但如果在印迹和后续的分离过程中只有氢键一种作用时，其拆分外消旋体的效果不佳。如果在印迹过程中既有氢键，又有其他作用的结合位点时，其拆分外消旋体的分离系数 α 值就会很高[22]。

Sellergren 等[23]就静电作用对选择性的影响做了详细的研究。当只有一种静电作用时，获得的分子印迹聚合物的选择性较低，而将静电作用与共价作用结合起来时，其选择性比单个共价作用的选择性好得多[24]。也有人使用强度小且无方向性的范德华力来形成复合物，其分子识别过程接近天然的分子识别系统[21]。Dauwe 等[25]在研究三嗪类农药的分子印迹聚合物时，发现在水含量较少的流动相中，分子印迹聚合物的选择性随印迹分子的碱性的增加而增加，与印迹分子的疏水性无关，而在水含量较多的流动相中，其选择性同印迹分子的疏水性有关。

总之，在用非共价作用制备分子印迹聚合物及其后续过程中，主要利用较弱的分子间力形成复合物，印迹过程较为简单，并可在较温和的条件下除去模板分子，其分子识别过程更接近于生物界天然的分子识别系统。在该过程中，使用单一作用制得的印迹聚合物的选择性较低，而使用多种作用相互结合时才使制得的分子印迹聚合物具有较高的选择性和分离能力。但在非共价印迹过程中，往往形成的并不是单一的复合物，从而导致印迹聚合物对目标分子选择性降低。

1.3.3 半共价键法

半共价键法实际上是把分子自组装和分子预组装两种方法结合起来形成的方法。Whitecombe 等[26, 27]巧妙地将共价作用和非共价作用结合起来制备分子印迹聚合物。用 4-乙烯基苯基碳酸酯作单体与胆固醇通过共价键形成复合物，水解打开单体与模板分子间的共价键，得到非共价型的分子识别空穴，通过氢键对模板分子进行识别。

Piletsky 等[28]也发展了一种分子自组装和分子预组装相结合的方法：其分子印迹聚合物硅酸受体以烯丙基胺（allyl amine）和乙烯基苯基硼酸（vinylphenylboronic acid）为功能单体，以甲基丙烯酸乙撑酯为交联剂。首先使硅酸和乙烯基苯基硼酸发生酯化反应，形成（单体 1-模板分子）复合物，然后该复合物与另一个功能单体烯丙基胺自发形成（单体 1-模板分子-单体 2）复合物，加交联剂后发生共聚合反应形成硅酸分子印迹聚合物，最后脱去硅酸。当硅酸分子重新进入聚合物空穴后，两种功能单体都以非共价键与硅酸分子结合。

1.3.4 其他方法

除上述方法外，还有用金属络合物、金属离子作为印迹分子的配位键、离子键法和以分子聚集体作为印迹分子束的胶束或反向胶束法等[29~33]。Fujii 等[34]首次使用金属配基结合作用制得金属配位分子印迹聚合物，其拆分外消旋体的分离系数 α 很高。Dhal 等[35]详细研究了含咪唑的化合物与 Cu^{2+} 的结合作用。

理论上，分子模板印迹技术可对任何物质进行印迹，但对于生物大分子的印迹不同于对小分子的印迹。大分子印迹的作用力是大量地、简单地存在于介质中的较弱的非共价作用力，包括氢键力、静电力、诱导偶极作用等，如酸性聚合物单体的羧酸官能团或磺酸官能团与模板分子的氨基或酰基可形成静电力和氢键。前人的试验表明，在制备分子印迹聚合物及后续使用过程中，使用一种作用制得的印迹聚合物选择性较低，使用多种作用相互结合制得的印迹聚合物则具有较高的选择性和分离能力。

1.4 分子印迹聚合中使用的载体

1.4.1 硅胶

1949 年，Dickey[2]用染料甲基橙作为印迹分子，用酸化硅酸盐溶液形成染料印迹胶体，干燥并洗去印迹分子后得到了对甲基橙比乙基橙吸附能力高 2 倍的吸附材料，而用乙基橙作为印迹分子，其结果正好相反。Dickey 的这项研究掀开了基于硅胶表面修饰分子印迹技术的崭新一页。50～70 年代，各国的分子印迹研究组，如 Bartels 研究组[36,37]、Beckett 研究组[38,39]等都致力于基于硅胶表面修饰分子印迹技术在特异吸附、手性物质分离方面的应用，但这项技术真正在对映体拆分、人工抗体、模拟酶以及传感技术方面的推广应用是在 90 年代。其具代表性的工作有：Morihara 等[40~42]在硅胶表面制备催化剂方面的工作，Kodakari 等[43~45]利用化学气相沉积技术（CVD）制备分子印迹聚合物，以及 Dai 等[46,47]利用这项技术在处理含铀酰离子的核废料、废水方面的工作。

硅胶表面修饰技术的优点主要是在聚合过程中，硅胶作为载体时其表面的修饰基团可通过价键距离来进行控制，只有对应底物才有强烈识别作用，可极大降低非特异吸附对选择性的影响。另外，该方法是采用线性无机聚合物为载体，在应用时可极大暴露印迹作用的表面积，减少“包埋”现象。

Yilmaz 等[48]报道了牺牲硅胶骨架法，在印迹过程完成后，硅胶作为牺牲材料（sacrificialmaterial）用氢氟酸（HF）将其洗去。整个制备过程工艺简单，原料利用率很高（90%以上），制得的 MIP 颗粒均一规整，可以根据实际需要很方便地设计 MIP 尺寸的大小。作为高效液相色谱（HPLC）填料，压降小，传质效率高，分离塔板数（N）大，不影响对映拆分选择性，其动力学性能、色谱性能等大大优于用传统方法制备的 MIP。

Ciuffi 等[49]利用水解缩聚法，即用金属卟啉（铁（Ⅲ）、锰（Ⅲ））硅溶胶，在氮碱（吡啶、咪唑或 4-苯基咪唑）存在条件下，与四乙氧基硅（TEOS）水解缩聚合成 MIP。Makote 研究小组[47]在研究溶胶凝胶印迹体系对 Cu^{2+} 的吸附时也发现，由于溶胶凝胶晶格体系具有疏水性，所以能显著提高印迹作用对目标金属离子的选择性。

Kodakari 研究小组[44]通过化学气相沉积的方法来合成 MIP。安息香醛容易与金属氧化物 SnO_2、Al_2O_3、ZrO_2、TiO_2 等反应生成安息香酸盐，而安息香酸盐容易与氨气反应生成氰苯并可洗去。他们以安息香醛为模板，以氧化锡为骨架，将硅醇固定在氧化锡表面，通入氨气除去安息香酸的洗盐，制得 MIP。

Sulitzky 等[50]利用硅胶颗粒表面含有活泼自由基团进行 MIP 的薄膜表面接枝共聚（GP）技术，制备出了形状规整、厚度均一的 L-苯基丙氨酰替苯胺的

MIP。他们制备的硅胶接枝聚合物薄膜（薄膜平均厚度 0.8 nm）平均孔径为 10 nm，在分离印迹对映体苯基丙氨酰替苯胺时显示了极高的柱效和当量塔板数。

硅胶载体也被应用于印迹蛋白质大分子。Glad 等[51]将糖蛋白转铁蛋白在溶液中与硼酸酯硅烷（boronatesilane）发生作用，然后以多孔硅胶颗粒作为载体，在多孔硅胶颗粒上进行聚合。由于硼酸酯基团能与转铁蛋白上的硅铝酸发生可逆反应，因此硼酸酯硅烷与转铁蛋白的预结合使硼酸酯基团能正确排列，因而保证了印迹位点对转铁蛋白的特异性。Burow 等[52]以活化的硅球为基质，用硅胶表面的乙烯基与丙烯酸和丙烯酰胺共聚，得到了硅胶表面的丙烯酸和丙烯酰胺的共聚，制备得到的葡萄糖氧化酶（GOD）聚合物对 GOD 具有识别能力。

基于硅胶表面修饰的分子印迹技术由于采用线性无机聚合物硅胶（或类似物，如矾土）为载体，合成的 MIP 不需要碾磨、筛分等工序，颗粒均匀，机械强度高，不管是作为载体还是牺牲材料，这种 MIP 极大地降低了非特异吸附，减少“包埋”现象，使其适用于手性分离、HPLC、CEC、手性合成、催化、模拟酶、固相提取、传感器以及生物识别等方面，而且具有实际应用价值。

1.4.2 合成树脂微球

合成树脂微球具有较高的孔度和比表面积，因而可以最大限度地提高印迹效率。利用微球作为载体进行印迹时可在微球表面涂一薄层稳定的可键合物质或通过小球表面修饰双键以连接印迹聚合物，也可以在模板分子存在情况下利用交联聚合方法直接合成印迹聚合物微球[53]。利用乳液（悬浮）聚合方法制备印迹微球不仅解决了硅胶表面修饰分子印迹对象单一的问题，而且通过对初始聚合阶段工艺条件的控制，可得到尺寸均一、有良好机械性能的聚合物颗粒，无须粉碎和筛分工序，得到的印迹聚合物的物理性能和化学性能良好。

Ye 等[54]总结了乳液（悬浮）聚合制备 MIP 各种方法的优、缺点（表 2）。

表 2 制备印迹聚合物微球的几种方法比较

方法	描述	优点	缺点
普通悬浮聚合法	在水连续相中的悬浮共聚	使用一般的表面活性剂，有利于聚合	不适合用亲水功能单体印迹
四氟化碳中的悬浮聚合	在四氟化碳连续相中的悬浮共聚	可以测定微球尺度	聚合物合成麻烦，费用高
种子聚合	在种子颗粒聚合后进行多步溶胀	高分子微球尺度分布窄，适用于色谱主材料	复杂的多步骤溶胀，不适合非共价印迹体系
接枝共聚	将印迹聚合物层接枝到支持微球上	相容性好，可得到单一形态的微球	负载量小，产率低

续表

方法	描述	优点	缺点
表面活性聚合	表面活性剂存在下的乳液或悬浮聚合	聚合过程稳定，受分子印迹聚合物干扰小	需要特殊的表面活性剂
沉淀聚合	从稀的单体溶液出发的交联聚合	微球的形态单一，干净，产率高	印迹分子的消耗需要最小化

Bossi 等[55]在聚苯乙烯微球表面涂一薄层稳定的可键合的物质，以 3-氨基苯硼酸（APBA）作为单体，在蛋白质存在的条件下过二硫酸铵氧化单体形成聚合物。3-氨基苯硼酸（APBA）聚合物通过芳香环电子对的作用力紧紧地接枝在微球表面。选用几种不同相对分子质量和电荷的蛋白质作为模板，分析了洗涤过程、模板浓度及聚合物使用的缓冲溶液 pH 对印迹的影响。研究结果表明，支撑体的稳定性、聚合物链的部分取向和模板功能基团是影响印迹和识别过程的主要因素。Glad 等[56]以表面含双键的 TRIM 小球（5～10 μm）为载体，将印迹聚合物连接到这些小球表面上，制得了适用于 HPLC 分离的印迹聚合物材料。Aherme 等[57]是在聚合物微球表面，选取 EDC 作为功能单体，利用聚合物表面的游离氨基与细胞表面上羧基相结合使微生物细胞印迹于聚合物微球表面之上。Lehmann 等[58]制备了乙二醇二甲基丙烯酸酯-甲基丙烯酸共聚物纳米粒子，该粒子为印迹苯基丙氨酸苯胺的印迹聚合物，考察了吸附性能并建立了数学模型。Joshi 等[59]以甲基丙烯酸缩水甘油酯大孔微球为载体，将合成的键联印迹分子的单体溶于苯中再溶胀至甲基丙烯酸缩水甘油酯大孔微球内，将苯缓慢蒸发除去后进行聚合水解，除去印迹分子得到的聚合物材料可对结构相似、大小或形状不同的物质进行分离。

1.4.3 膜材料

在制备膜材料时掺入模板分子，合成之后脱去模板，膜的表面以及孔道上便有靶分子的印迹。当混合物通过这种分子印迹膜时，由于靶分子可与印迹的特异结合位点相互作用而被滞留，达到分离的目的[60～62]。膜材料分子印迹聚合物具有使用时操作简便的优点。它们可以用于快速预浓缩、固相萃取以及通过微滤法检测水中的微量有害化合物。但是多孔膜在印迹后往往会影响其对其他非特异性物质的通透性能，因此设计具有高通透性能，且又对靶分子具有特殊结合位点的分子印迹聚合物是制备膜印迹材料的要点。膜材料的表面印迹可以部分地解决这个问题[63]。

1.4.4 凝胶

由于凝胶极易溶胀且含有大量的亲水性溶剂，因此用凝胶印迹分子时必须使

用不同于以往的方法。利用生物模拟的方法，Byrne 小组[64]在凝胶内成功地进行了分子印迹。凝胶的大分子网络是用不同于传统的方法获得的浓密网络结构，在凝胶网络中必须含有各种形状的空间，即小孔区域和大孔区域，凝胶聚合物网络内交联剂密度起伏可以产生局部高交联度的微凝胶或是交联度高的区域，从而产生有效的识别位点，并且具有适当的刚性以保证其具有识别特异性。在凝胶中，物质移动和结合动力学比结构紧密的传统树脂要高，传统的网络结构由于模板陷在其中而使得物质转移和重新结合的速度降低。聚合时如果交联剂过量，或者是单体过量，或者是将其他单体引入网络，凝胶一旦形成后，印迹过程就会出现回弹。Tanaka 小组[65~69]制备了低交联度的凝胶用来进行了分子印迹。Wizeman 和 Kofinas 等[70]用功能聚合物链制备了低交联度葡萄糖印迹凝胶。

1.4.5 其他载体

壳聚糖是一种生物相容性好、原料丰富的天然多糖，雷建都等[71]采用滴加成球法，将壳聚糖作为功能单体，以环氧氯丙烷为交联剂，在模板分子血红蛋白存在的条件下，制备出对大分子物质血红蛋白具有特异识别性能的 MIP。Guo 等[72]以血红蛋白为模板，以丙烯酰胺为单体，以交联的壳聚糖球为载体，制备了分子印迹树脂。印迹聚合物对血红蛋白具有相当高的吸附容量（11.14 mg/g）和选择性（KD=42.7）。

Shi 等[73]将云母作为印迹载体，蛋白质首先被吸附到亲水云母平面上，然后将薄层二糖分子包覆在吸附的蛋白质上，一经干燥，糖层与蛋白质通过氢键结合。随后，通过辉光放电等离子体使糖分子交联而沉积，在糖分子表面聚合上一层光滑的含氟荧光聚合物薄层。最后，除去云母并溶解掉印迹蛋白质，即生成了具有蛋白质形状的空穴的聚二糖表面印迹聚合物。对该聚合物进行蛋白质吸附试验，其结果显示在混合蛋白质溶液中，白蛋白、IgG、RNase A 和溶菌酶的印迹聚合物都能更特异性地吸附相应的印迹蛋白质。使用蛋白质包埋法和微球表面印迹法所得到的微粒或微球主要用于色谱柱操作，采用这种表面印迹技术得到的大而平的蛋白质印迹表面，有望在医疗设备和生物诊断芯片上得到应用。

2. 以蛋白质为模板的分子印迹技术

近几十年来，生化分离技术有了飞速的发展，人们根据不同的原理开发出了很多新型的分离技术，如根据分子大小进行分离的凝胶过滤层析和聚丙烯酰胺凝胶电泳；根据分子等电点进行分离的等电聚焦电泳；根据分子带电性质进行分离的离子交换色谱；根据分子疏水性质进行分离的疏水色谱和反相色谱；根据生物

分子亲和性，利用蛋白质与特定的生物的或合成的分子，如免疫配位体、基质或辅酶之间高度专一的相互作用进行分离的亲和分离技术[74]。其中，生物亲和分离的特异性最好，但是由于生物亲和物质的发现和分离十分困难，人们一直希望能够人工合成具有类似生物分子亲和识别能力的介质，而根据分子的大小、空间结构和电荷分布进行分离的分子印迹技术制备蛋白质印迹聚合物（protein imprinted polymer，PIP）使得这一希望很可能得到实现。

对各种生物大分子的研究，尤其是对蛋白质的印迹研究工作开展得相对较晚，直到20世纪80年代的后期，一些研究人员才逐渐开展了这方面的探索。近年来，蛋白质大分子的分子印迹技术取得了相当大的进展。目前，已经成功印迹了多种蛋白质，如铁传递蛋白、牛血清白蛋白（bovine serum albumin，BSA)[51]、核糖核酸酶A（ribonuclease A)[31]、尿素酶、肌红蛋白、白蛋白、血红蛋白（urease，myoglobin，albumin，hemoglobin)[75]、葡萄糖氧化酶（glucose oxidase)[52,76]、生长激素、细胞色素（growth hormone，cytochrome)[77,78]、免疫球蛋白G、血纤维蛋白原、谷氨酰胺合成酶（immunoglobulin G，fibrinogen，glutamine synthetase)[75]和溶菌酶（lysozyme)[73,79]等。

我国的科研人员近年来在蛋白质印迹聚合物的研究方面取得了可喜的进展。美国科学情报所（ISI）SCI数据库收录的2003～2006年发表的有关蛋白质印迹聚合物的论文共有78篇。其中，有18篇是中国内地研究组的工作。表3列出了这18篇论文发表的刊物、责任作者和他们所在的单位。

表3 ISI收录的2003～2006年中国（内地）研究组有关蛋白质印迹聚合物的论文发表情况

期 刊	文章责任人	单位
Biomaterials，26：5737，2005	郭天瑛	南开大学
Biomaterials，25：5905，2004		
Cabohyd. Polym.，62：214，2005		
化学通讯，15：1339，2004		
Biomaterials，27：4381，2006	宓怀凤	
FEBS Lett. 580：2750，2006		
色谱，24：309，2006	高如瑜	
Spectrochimica Acta A：Mol. & Biomol. Spectroscopy，60：241，2004	童爱军	清华大学
Spectrochimica Acta A：Mol. & Biomol. Spectroscopy，59：279，2003		
分析化学，34：1551，2006		

续表

期　刊	文章责任人	单位
J. Appl. Polym. Sci., 100: 684, 2006	成国祥	天津大学
J. Appl. Polym. Sci., 99: 2401, 2006		
高分子学报, 4: 610, 2004	孙彦	
Polymer, 45: 4349, 2004	黄积涛	天津理工大学
J. Appl. Polym. Sci., 95: 358, 2005		
Anal. Chem., 78: 317, 2005	杨黄浩	国家海洋局青岛第一海洋研究所
高等学校化学学报, 26: 1634, 2005		
Anal. Chem., 78: 8339, 2006	张忠平	中国科学院合肥智能机械研究所

2.1　制备蛋白质分子印迹聚合物需要考虑的因素

制备印迹蛋白质分子时，除了要考虑选用单体、交联剂、溶剂等因素外，还应考虑蛋白质的结构、稳定性、聚合后蛋白质保持其生物活性的空间构象、蛋白质表面存在的众多类型的结合位点产生的非特异性吸附以及蛋白质的巨大体积在洗脱时造成难度等因素。蛋白质与所需材料之间进行相互作用时，必须了解其所涉及的分子间力及强度是如何随温度、pH 及离子强度等条件改变的。

蛋白质是水溶性生物大分子，对它的识别主要发生在水体系中，所以选择合适的单体使得到的 MIP 能在水中识别蛋白质显得尤为重要。对蛋白质的印迹目前常采用的单体有丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺、*N*-(4-乙烯苄基) 亚氨基二乙酸铜 (Ⅱ)、*N*，*N*-二甲基氨基丙基丙烯酰胺等。在实际中，为了使印迹分子与单体间作用力的种类和数量能够增加，也可以将不同的功能单体混合使用，使共聚物可增加识别作用力的种类，从而提高对蛋白质分子印迹的选择性[79]，如甲基丙烯酸与 2-乙烯基吡啶[80]共同使用，丙烯酸与丙烯酰胺共同使用等。在众多功能单体中，较为常用的为甲基丙烯酸和丙烯酰胺。前者的羧基可以以离子作用方式与胺发生作用，也可以以氢键方式与酰胺、羧基发生作用。后者是色谱和电泳中常用的惰性凝胶单体，适用于蛋白质的分离纯化。它的酰胺功能基团即使是在极性溶剂中也可以形成较强的氢键；另外，和羧基不同的是，酰胺基在水溶液中不会离子化。印迹时，蛋白质中的肽键和酰胺基团可形成较强的作用力，因此丙烯酰胺及其衍生物作为蛋白质分子印迹的单体具有良好的发展前景。

印迹聚合物的选择性与交联剂的种类和用量有密切的关系。对交联剂的选择既要考虑其应具有适当的柔性以便于使孔穴具有良好的可近性，又要有一定的刚性和交联度以维持孔穴的形状。根据选择的功能单体的不同可以选择不同的交联

剂，目前常用的有双甲基丙烯酸乙二醇酯（EGDMA）、*N*，*N*-亚甲基双丙烯酰胺、*N*，*N*′-(1，2-二羟基亚乙基）双丙烯酰胺、三甲氧基丙烷三甲基丙烯酸酯（TRIM）等。MIP 的制备通常是通过自由基引发聚合而制成的。根据不同的制备方法，采用不同的引发剂。考虑到蛋白质分子的活性，目前常用偶氮二异丁腈（AIBN）引发（低温或光引发）或用水溶性的过硫酸盐-四甲基亚乙二胺（TEMED）的氧化-还原体系引发。

目前，对蛋白质分子印迹的识别机理的研究还比较少。Hjérten 等[78]认为，蛋白质分子上带有带电或非极性的基团，如果介质上也有大量的同类基团，则相互之间可形成离子作用和疏水作用而使蛋白质被吸附，但这是一种非特异性吸附，因为该介质也可以通过键合作用来吸附其他的非印迹蛋白质，这种替换作用在离子交换色谱和疏水色谱中被用于常规梯度淋洗。对于蛋白质而言，其大多数 MIP 的特异性没有想象的那么高的主要原因是配位基（如酶底物、抗体）和功能单体（如甲基丙烯酸）是带电的或非极性的，因此所生成的介质在一定程度上或多或少地带有传统离子交换色谱或疏水（非极性）色谱的作用。因为许多强相互作用通常会导致特非异性相互作用，当离子间力和疏水作用同时发生时，这种情况尤其严重。生命体内蛋白质之间的相互作用主要是弱相互作用，如氢键、电荷转移、微弱的诱导偶极作用和非极性作用等。这是制备蛋白质印迹聚合物时必须考虑的一个因素。另外，被吸附的蛋白质很难被完全洗脱。例如，以硅胶为载体的 MIP，Venton 等[75]认为是由于硅胶具有多孔和褶合的表面，因而蛋白质与聚合物之间存在多种关系，即蛋白质可被完全包埋在聚合物中，也可被吸附在聚合物的表面，也可被半包埋在聚合物中。当用洗液洗脱时，只有表面和半包埋的蛋白质可被完全洗下来，而包埋的蛋白质还保留在聚合物中。因此，对介质吸附容量有贡献的只是很少一部分的印迹蛋白。对于凝胶中被吸附的肌红蛋白也很难被完全洗脱，这可能是由于蛋白质-蛋白质之间的相互作用所致，当与聚合物接触或当其交联成凝胶时，蛋白质倾向于聚集成团。此外，在分离蛋白质时，载体对蛋白质的非特异性吸附也是必须考虑的一个因素。在用合成树脂微球作为载体时，如果微球过于疏水，它们对蛋白质非特异性吸附的效应可能会超过印迹的特异效应。因此，对制备蛋白质印迹聚合物的影响因素要比小分子印迹的影响因素多得多，也复杂得多。

2.2 蛋白质分子印迹聚合物的制备方法

2.2.1 包埋法

包埋法（图 3），也就是聚合后印迹分子被包埋在块状聚合物中，然后再将其粉碎成小颗粒进行后续操作。模板蛋白质往往通过蛋白酶的降解而去除，使聚

合物可以重新吸附目标蛋白质分子，这种介质制备方法相对比较简单，一般研究中人们仍多采用此方法。一种实施方法是基于少数几个功能基的适当的位置能与模板分子形成较强作用力，在模板识别过程中起主要作用的是金属螯合作用和较强的静电作用力。另一种实施方法是通过形状互补和由单体形成的疏水作用或氢键所提供的多点弱作用力来实现。这种方法存在的主要问题是这些分子在高度交联的聚合物网络中流动性差，可逆性差，结合效率低。此外，聚合物研磨会破坏亲和位点。

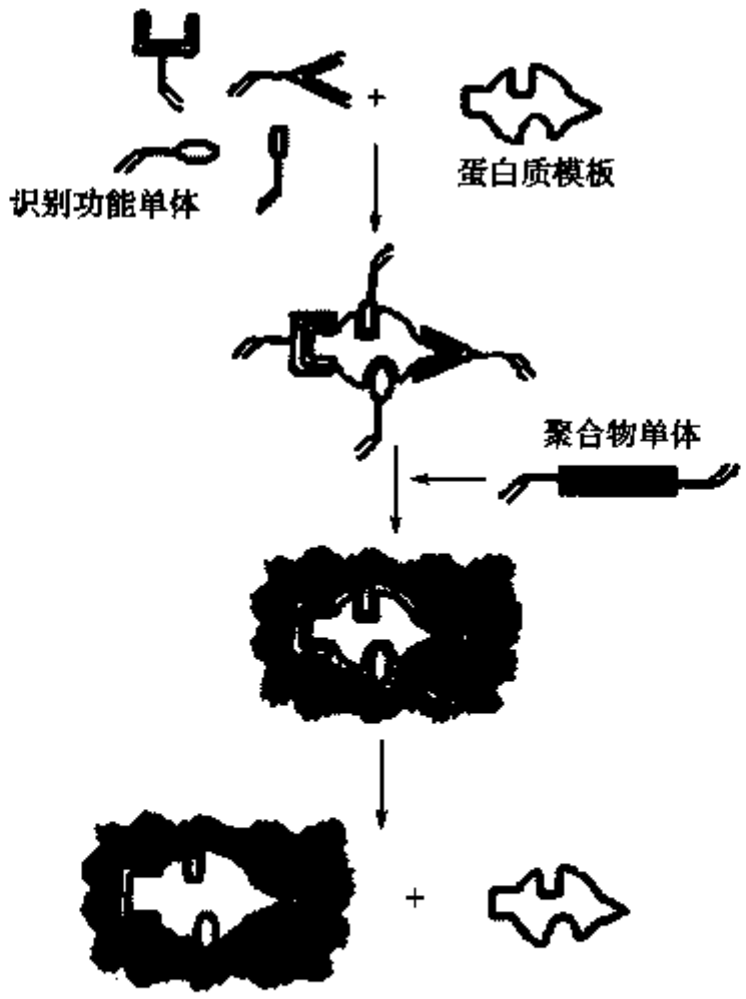


图 3 包埋法制备分子印迹聚合物

Hjérten 等[77, 78]采用该方法，以丙烯酰胺为单体合成了低交联度的凝胶（单体总质量浓度 $T=6\%$，交联度 $C=3\%$），对血红蛋白、生长激素、红细胞色素、肌红蛋白和核糖核酸酶等进行了印迹。经过含 10 %SDS 的乙酸（10%）溶液洗脱印迹分子，得到了具有良好选择性的 MIP，不同的靶分子能被相应的凝胶所吸附，而非特异性蛋白质则不被这种惰性的凝胶所吸附。这种介质的特异性尤其显示在对两种空间结构相似的蛋白质（鲸鱼和马的肌红蛋白）的特异性吸附上。以马肌红蛋白为印迹分子的 MIP 只能选择性地吸附马肌红蛋白，而不能吸附鲸鱼的肌红蛋白，这说明其特异性程度很高。但是这种低交联度的凝胶在色谱应用中只能允许很低的流速。为了提高流速，改善印迹聚合物的操作性能，Hjérten

通过改变单体总浓度和交联度来提高凝胶的硬度。实验表明，当 $T=20\%$、$C=3\%$时，凝胶吸附蛋白质的选择性虽然较低，但可获得较高的流速。将这两种凝胶混合起来，可同时得到高选择性和高流速。Tong[81]在 Hjérten 研究的基础上，筛选了吸附量最大的反应条件，如引发剂的浓度、pH 的大小以及凝胶颗粒的大小。为了提高流速，将丙烯酰胺在刚性的、交联的琼脂糖凝胶孔中进行聚合，得到的 MIP 不仅其流速可提高 4 倍，而且其吸附量也可提高 3～4 倍。

2.2.2 表面印迹法

尽管包埋法印迹技术比较简单，但它存在着不少弊端，如印迹分子利用率低、印迹分子不易洗脱、介质（指非印迹的载体部分）内部扩散阻力大、介质形态不规则以及有效尺寸的聚合物收率低[82]等。表面印迹法制得的印迹识别位点处在颗粒的表面（或表层），能够很好地克服本体聚合存在的这些弊端。对蛋白质印迹的识别，由于要保持聚合后蛋白质大分子生物活性和空间构象，印迹蛋白质通常采用的是表面印迹法。从蛋白质的结构和特性来看，表面印迹法更适合印迹蛋白质分子。该方法最大的优点是可以利用粒子的机械性能稳定以及可通过对粒子本身性能的调节来适应需要。如果载体具有较高的孔度和表面积，则可使目标分子更易接近印迹点。表面印迹法印迹蛋白质的载体通常有硅胶粒子、云母、聚合物微球、壳聚糖等，其中以用硅胶和合成树脂球作为载体的研究为多，由于得到的是较均匀的球形颗粒，因此该方法较适用于色谱操作。

目前，发展较为成熟的表面印迹技术是利用金属离子与组氨酸侧链的咪唑基团之间的螯合作用分离带有组氨酸片段的多肽和蛋白质（图 4）。Bradley 等[83]用丙烯酰胺作为功能单体，于富水相中制备 MIP，分离含有组氨酸基的多肽，并对比了采用 Ni^{2+}、Cu^{2+}、Zn^{2+} 不同金属离子的印迹效果，其研究结果表明，Ni^{2+} 对多肽分子的特异性识别作用最强。

Kempe 等[31]以核糖核酸酶 A（RNase A）为模板，利用金属螯合单体在甲基丙烯酸衍生化的硅胶颗粒上进行聚合，聚合物中的蛋白质用 EDTA 和尿素去除。由于 RNase A 存在两个暴露在分子表面的组氨酸，可以与两个金属螯合分子进行协调作用，在聚合过程中金属螯合分子被固定到硅胶表面并生成特异性结合位点。得到的硅胶颗粒可用于 HPLC 操作，当金属离子存在的情况下，RNase A 印迹聚合物有很好的亲和性。

由于包埋法需要研磨 MIP，这不仅破坏结合位点，还会产生不规则的形状，在色谱使用过程中不是很理想，而且在聚合物合成包埋过程中有可能破坏模板蛋白质结构，被包埋的模板蛋白质完全洗脱也比较困难。因此，表面印迹法印迹蛋白质更有发展前途。

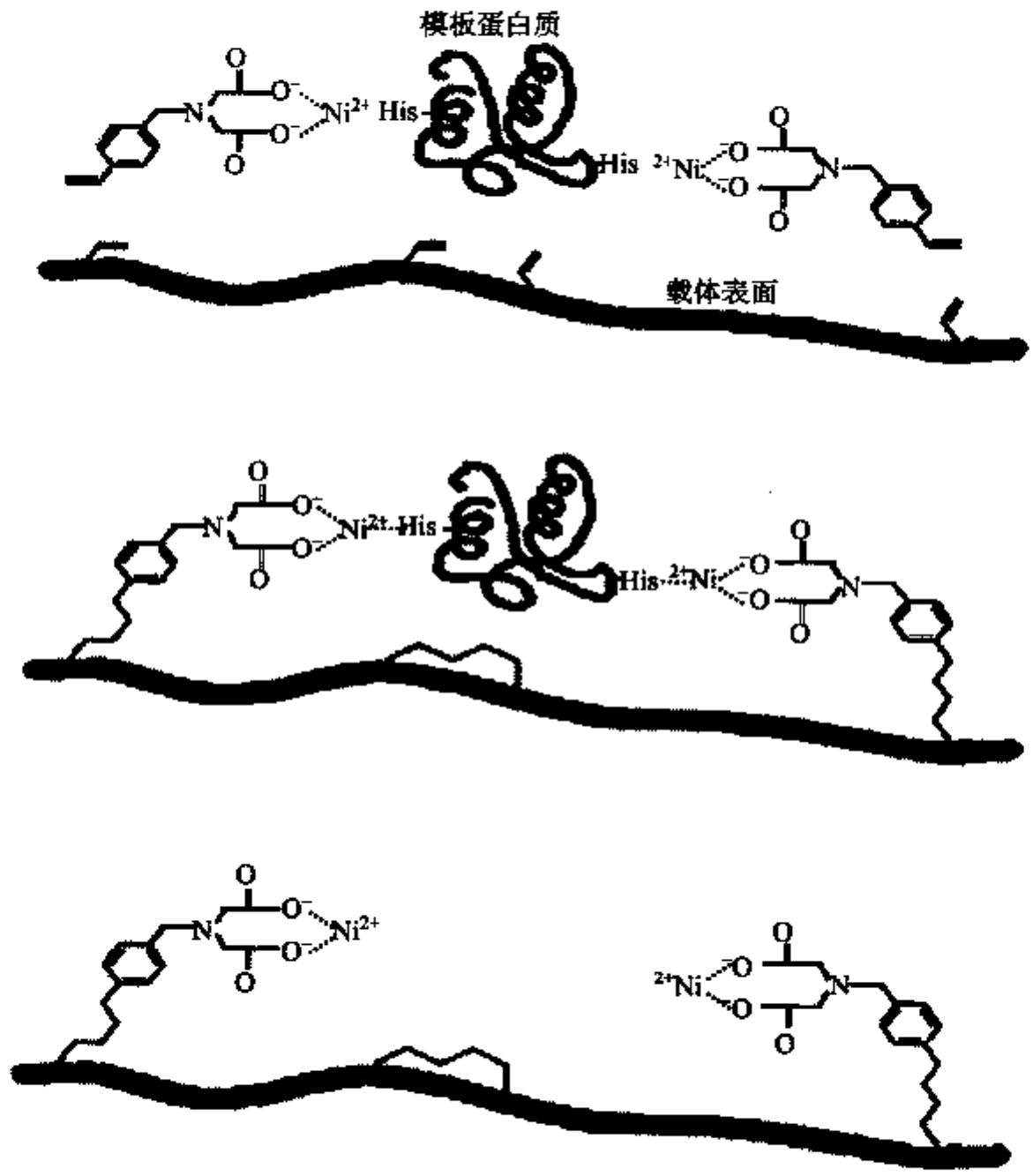


图 4　表面印迹法制备分子印迹聚合物

2.2.3　乳液聚合与悬浮聚合

乳液聚合与悬浮聚合这两种方法均是在模板分子、功能单体、交联剂存在的情况下聚合制备单分散的球形分子印迹树脂。该种方法省去了研磨步骤，由于交联度大，产物形态规整，可以直接使用，是近几年发展较快的一种印迹聚合物制备方法。前者将模板分子、功能单体、交联剂溶于有机溶剂中，然后将溶液移入水中，进行搅拌、乳化，最后加入引发剂交联、聚合，可直接制备粒径较均一的球形分子印迹介质。后者采用全氟化碳液体作为悬浮介质，代替传统的有机溶剂-水悬浮介质。Fu 等[84]以甲基丙烯酸、2-丙烯酸、2-乙烯基吡啶或 4-乙烯基吡啶（4-VPY）作为功能单体，二甲基丙烯酸乙二醇酯（EDMA）作交联剂，采用多步溶胀和聚合的方法，制备了尺寸均一的蛋白质印迹聚合物。这种印迹聚合物由于尺度均一、机械性能良好，非常适合用于 HPLC 分离蛋白质。

2.2.4 抗原表位印迹法

在生命体中，抗体能与抗原的分子特定部位专一结合，这个部位称为抗原表位（或称抗原决定簇，epitope）。蛋白质的抗原表位印迹法就是基于这个原理而建立的一种方法（图 5）。抗原决定簇一般是由 3～6 个氨基酸残基组成的表面区域[85]。因此，如果使用代表蛋白质或多肽结构的小部分裸露片段的短肽作为模板，印迹后 MIP 就会产生与该短肽相匹配的空间结构，从而就能识别含有该短肽部分的整个蛋白质分子。采用这种抗原决定簇的方法制备的 MIP 不仅可以识别模板分子，还可以识别其他局部具有与模板分子相同氨基酸序列的蛋白质，这种情况在遗传上比较保守的一类蛋白质之间经常会出现。

Rachkov 等[86]用代表多肽和蛋白质分子片段的四肽（Tyr-Pro-Leu-Gly-NH_2，YPLG）为模板，以甲基丙烯酸为功能单体，以乙二醇二甲基丙烯酸（EGDMA）为交联剂，以 2，2′-偶氮 2，4 二甲基戊腈为引发剂，在 40℃的条件下反应 16h，所得聚合物经机械研磨后，进行筛分，收集粒径 20～30 μm 的部分，然后用乙腈和 5%乙酸水溶液进行洗涤。制备出的聚合物对具有相同 C 端基的四聚肽到十聚肽都有较好的识别作用。该反应在水相介质中进行，以此印迹聚合物来印迹荷尔蒙 oxytocin（Cys-Tyr-Ile-Gln-Asn-Cys-Pro-Leu-Gly-NH_2，在 Cys 之间以双硫键结合）这个目标分子。因为模板分子和目标分子都具有同样的三个氨基酸（Pro-Leu-Gly-NH_2）的 C 端。抗原表位印迹法拓展了印迹蛋白质的方法，该方法的优点是较为经济，因为短肽一般不昂贵，而且短肽比蛋白质容易获得。对于 80%～90%的蛋白质而言，通常其 C 端的 7～9 个氨基酸就可以作为其特征结构的决定基。抗原表位印迹法为高效合成对蛋白质具有高选择性的吸附剂和受体拓宽了思路。但该方法只适用于暴露的结构非常清楚的蛋白质的模板印迹和暴露的片段结构不同的蛋白质的分离。

Shea 等的研究组采用抗原表位印迹法制得了几种识别十分专一的印迹膜[87]。他们分别将细胞色素 c（cytochrome c，Cyt c）碳端 97～104 肽片段 AY-LKKATNE、乙醇脱氢酶（alcohol dehydrogenase，ADH）碳端 339～347 肽片段 GRYVVDTSK 和牛血清白蛋白（bovine serum albumen，BSA）碳端 599～607 肽片段 VVSTQTALA 通过一条辛烷脂肪酸臂共价接到玻璃珠上。然后在玻璃珠表面用丙烯酰胺作为功能单体，以 *N*，*N*′-亚乙基双丙烯酰胺作为交联剂，光敏聚合成膜。把聚合物膜从玻璃珠上揭下后，由于肽片段是共价连在玻璃珠上的，膜上便留下了它们的印迹。用这些印迹膜去分离蛋白质时，显示出对靶蛋白很好的特异性。

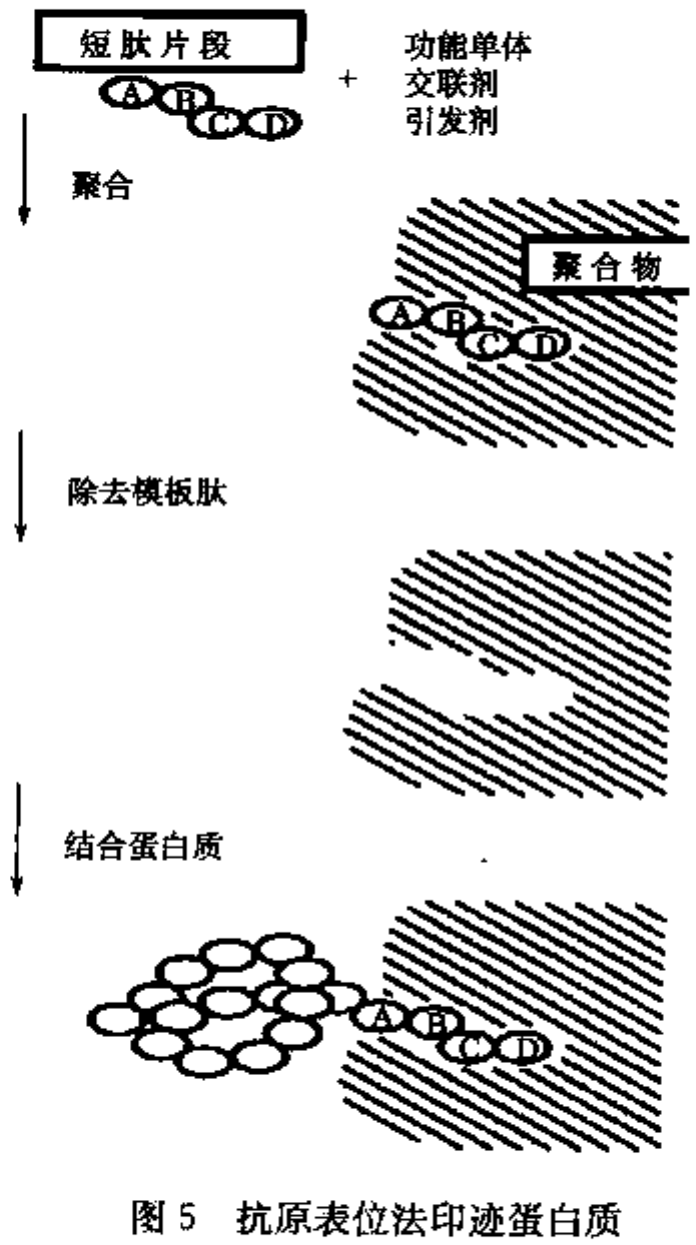


图 5　抗原表位法印迹蛋白质

2.2.5　用辅助识别聚合物链合成蛋白质印迹聚合物

考虑到蛋白质表面存在羧基、氨基以及其他亲水和疏水等多重识别位点，Mi 的研究组在合成蛋白质印迹聚合物时引入了限长的辅助识别聚合物链（assistant recognition polymer chains，ARPCs）[88]，在其上有随机分布的含吡啶环的侧链，它们与聚合单体丙烯酰胺组成多重有效的识别位点，大大提高了其识别的专一性。

辅助识别聚合物链的骨架是限长的聚乙烯醇（PVA），因为它的亲水性比较好。合成辅助识别聚合物链的长度需要与模板蛋白质相适应，其长度过长会缠绕蛋白质影响脱模，而过短则链上的识别基团少，会影响识别。含有识别基团吡啶环的侧链通过 PVA/丙烯酰胺/四乙烯基吡啶三元共聚连接到 PVA 链部分带有羟基的碳原子上，它们的密度控制在每条 PVA 链上 3～4 个，它们的分布是随机的。此外，聚合物主链上的羟基部分被带有双键的侧链取代。这些双键可以和丙烯酰胺进行反应，通过互贯把辅助识别聚合物链固定到载体小球上。将模板蛋白

质牛血清白蛋白（BSA）和辅助识别聚合物链自组装，形成复合物（见图 6）。它们之间的摩尔比为 1/400，这样蛋白质就可以选择带有与其表面基团相匹配识别基团的辅助识别分子进行组装。然后，组装体被大孔吸附树脂载体吸附。接着，在体系中加入丙烯酰胺和甲叉双丙烯酰胺，与识别分子交联共聚，并通过互贯把辅助识别聚合物链固定到载体小球上。洗脱蛋白质模板后，便可得到分子印迹聚合物。这种分子印迹聚合物吸附相对分子质量十分接近的血红蛋白（Hb）和 BSA 混合溶液以及不同相对分子质量和不同等电点的六种蛋白质混合液时都能对 BSA 有很好的特异性结合。

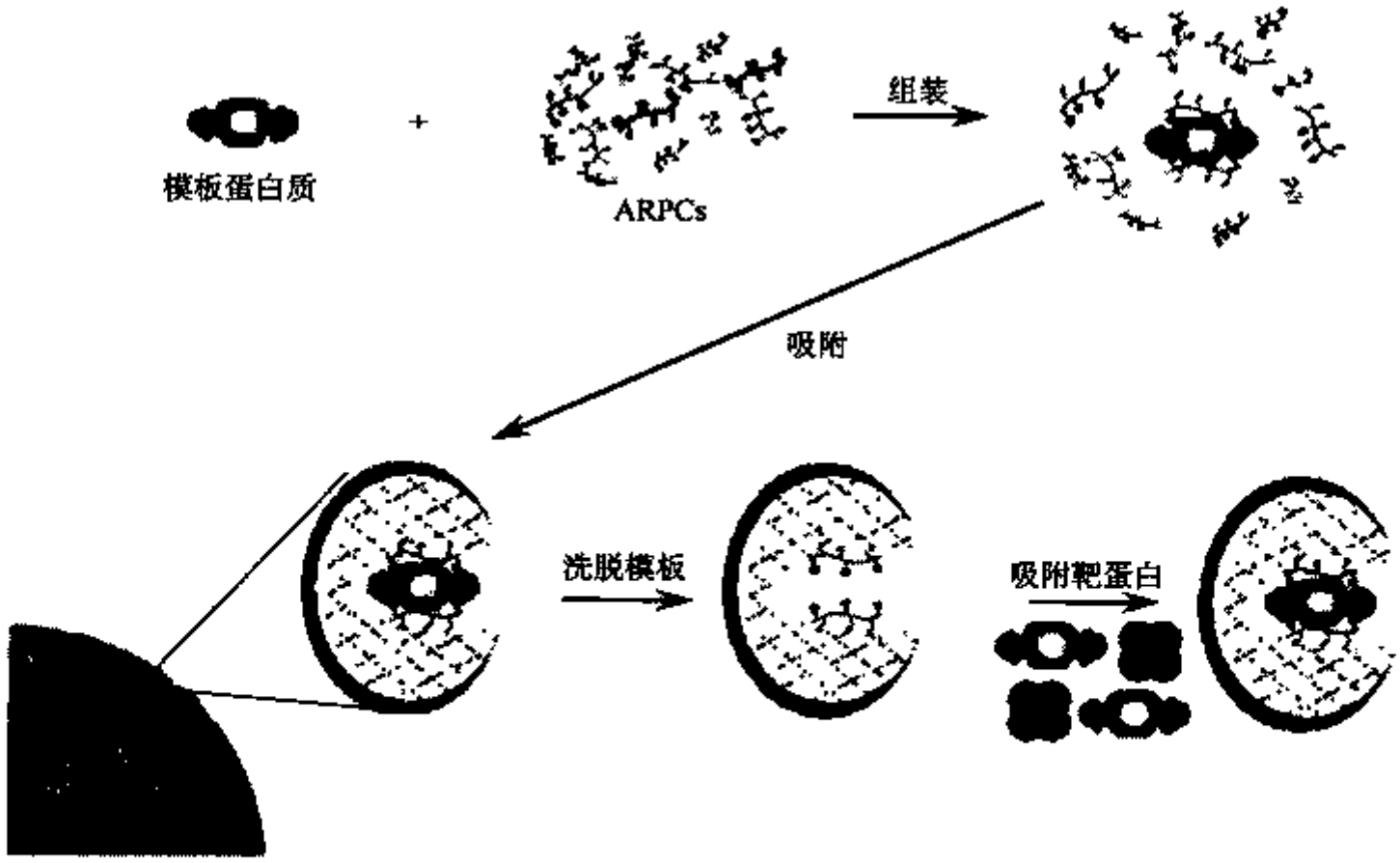


图 6　用辅助识别聚合物链合成蛋白质印迹聚合物

这种方法把 ARPCs 作为功能单体的延伸，其识别专一性比以功能单体为出发点的印迹聚合物强得多，需要的模板量也少得多。此外，该方法制备微球和 ARPCs 是和印迹分开进行的，因此这两步合成可以在剧烈的条件下以及在有机相中进行，然后转入水相进行蛋白质印迹。鉴于其具有这些优点，Mi 的研究组用此方法，合成了带有羧基识别基团的 ARPCs，以在大肠杆菌中收获的克隆蛋白质亲环素 18 为模板，制备蛋白质印迹聚合物，在含有上万种不同蛋白质的细胞提取液中吸附目标蛋白质，将该蛋白质从细胞提取液中占总蛋白含量的 0.023%富集到印迹聚合物洗脱液中的 7%，达到了 300 倍的富集效果[89]。

2.3 蛋白质分子印迹技术的研究现状、应用前景及发展趋势

2.3.1 蛋白质印迹聚合物制备方法研究中被关注的问题

现在普遍认为，制备蛋白质分子印迹聚合物的最简单方法是利用非共价作用。在生物体内，分子复合物的形成通常需要借助于非共价键（氢键、范德华力、离子键等）的相互作用，虽然单个非共价键比单个共价键的键能低，但多重非共价键的偶合和多个作用位点的协同则会形成很强的相互作用，使复合物具有很高的稳定性。把能发生非共价作用的单体与模板分子和交联剂混合在一起得到模板与单体的复合物，静电作用和氢键作用是两类重要的非共价作用类型，这恰好是蛋白质所具有的生物特性所能利用的。例如，酸性聚合物单体的羧基官能团与模板分子的氨基或酰基可形成静电力和氢键，选择含有羟基的功能单体可以与蛋白质肽键中的氧原子形成氢键的非共价作用。再如，利用芳香环之间 π-π 共轭和在水介质中的疏水聚合也是一类弱相互作用。多重非共价键的偶合和多个作用位点的协同会形成很强的相互作用，使复合物具有很高的稳定性。

利用蛋白质结构的复杂性、序列的多样性及折叠结构，可以通过功能基的三维分布和大量互补的弱相互作用力就可以达到对蛋白质识别的高度专一性。蛋白质所具有的生物活性和空间构象是 MIP 的功能单体、交联剂、聚合条件及聚合方法选择的首要参考依据，这主要是因为生物大分子，如多肽、蛋白质的表面存在众多类型的结合位点容易产生非特异吸附。为了尽可能完整地将具有一定构象的生物大分子印迹下来，同时也是为了以后能进行精确的识别，聚合过程中要注意尽量避免破坏印迹大分子的三维结构[90]。因此，在制备蛋白质印迹聚合物时最应注意的问题如下：

首先是单体的选择。为了保证蛋白质表面众多的位点特异性相互作用，功能单体聚合后应具有较好的分子链柔性和较小的侧基。在兼顾分子识别性能和聚合物物理性质时，可考虑让不同聚合物以某种方式进行复合，使材料印迹点既具有良好的可接近性，又能兼顾物理性质。在众多功能单体中较为常用的为甲基丙烯酸和丙烯酰胺。前者的羧基可以以离子键方式与胺发生作用，也可以以氢键方式与酰胺、羧基发生作用。后者是色谱和电泳中常用的惰性凝胶单体，适用于蛋白质的分离纯化。它的酰胺官能团即使是在极性溶剂中也可以形成较强的氢键，另外和羧基不同的是，酰胺基在水溶液中不会离子化。蛋白质为印迹分子时，蛋白质中的肽键可以和酰胺形成较强的作用力。因此，迄今为止，选择性较好的蛋白质印迹聚合物大多是以丙烯酰胺为功能单体制备的。

其次是聚合条件的选择。影响蛋白质变性的外界条件也是选择聚合条件时应该注意的，重要的条件如聚合温度、pH、离子强度以及催化剂和交联剂的选择

等。维持蛋白质的生理三维空间结构需要一定的环境条件，如在水相中，适合的温度、pH、离子强度等。不然的话，蛋白质的活性结构便会被破坏，使其发生变形，甚至沉淀出来。因此，在蛋白质印迹聚合时要选取合适的功能单体、催化剂和交联剂，聚合温度要在 20～50℃。

再则是交联度的优化。印迹聚合物的刚性和柔韧性必须适中，印迹聚合物必须要保持识别模板蛋白质的三维空间结构，又不能过于刚性以影响脱模和吸附目标蛋白质。此外，印迹聚合物的溶胀性不能太强，不然的话，印迹的三维空间结构就会改变从而影响到对目标蛋白质的特异性结合识别。

2.3.2 蛋白质分子印迹的主要技术障碍

到目前为止，对蛋白质的成功印迹所采用的都是表面印迹方法。由于蛋白质体积庞大、性质脆弱，空间结构和化学性质复杂，所以以其为模板进行印迹不可避免地限制了印迹聚合物的合成。热力学研究表明，采用刚性模板结构有利于产生更确定的 MIP 识别位点。由于较小的熵的变化会产生更高效的识别过程，从这个意义上来说，合成对蛋白质分子识别的 MIP 是非常困难的。在蛋白质印迹技术中亟待解决的问题有如下几点：

第一，一般来说，模板分子的大小为 1～2 nm，MIP 中孔径应为 20～50 nm 才能保证亲和位点的可接近性和分子扩散的无阻碍性。但生物大分子较大，有效亲和少。具有一个多肽链的球状蛋白质分子形成复合结构后其直径一般都为 5～15 nm，印迹聚合物的载体孔径过大，机械强度便会减小，孔径小了，有效识别亲和位点就少。从模板分子和功能单体的作用来看，若是非共价的弱相互作用，结合能很低，若以共价作用与蛋白质相互作用则会由于作用力较强造成蛋白质失活。在非共价作用中，氯仿、乙腈等有机溶剂有利于氢键和离子作用的加强，但蛋白质作为生物活性物质在有机溶剂中会失活，在水相中作用力减弱会导致选择亲和性降低。这一矛盾使分子印迹技术在生物大分子分离中的应用受到限制。

第二，目前 MIP 的制备和识别大都局限在非极性溶剂中，而天然的分子识别系统大多是在水溶液中进行的，因此利用特殊的分子间作用力在水溶液或极性溶剂中进行分子印迹和识别是个难题，尤其是在水相中对生物产品进行分离和纯化时。因此，需要改善 MIP 的动力学性能，设法在水溶液或水溶性介质中进行合成，以解决对水溶性分子，特别是生物大分子的印迹问题。

第三，可使用的功能单体、交联剂的种类较少，大多数采用丙烯酸及其衍生物作为功能单体，不能满足分子印迹技术在众多领域中的应用要求，因此寻求一种能在温和条件下聚合的功能单体是研究者们的一个愿望。聚合方法较多的是采用传统的自由基聚合，不能满足对目标分子的设计印迹过程。最近提出聚酚[91]、聚氨苯基硼酸酯[92]、过度氧化的聚吡咯[93]、聚氨酯[94]、聚苯二胺[95]、聚苯二

胺-聚苯胺[96]等作为功能单体，但用这些功能单体合成的分子印迹聚合物仅能适应相应特殊要求，性能尚待完善。作为单体的延伸，ARPCs 的引入也是很有实效的一种尝试[88, 89]。

第四，从本质上看，印迹聚合物对目标分子的识别能力取决于功能单体和模板分子之间相互作用的强度以及印迹三维空间的专一性。印迹蛋白质时，由于蛋白质表面存在众多的结合位点，多位点识别的协同作用是需要考虑的主要问题。目前，有关分子印迹过程的机理、理论及定量描述还很不完善，如何从分子水平上了解结合位点的作用机理、聚合物形态和传质机理对印迹过程的影响，还有待于进一步研究。

第五，分子印迹蛋白质时必须先有模板蛋白质，除了常规蛋白质外；一般蛋白质较为难得或价格昂贵，因而使分子印迹蛋白质种类的研究受到限制。

2.3.3 蛋白质分子印迹技术的应用前景

尽管蛋白质分子印迹技术还存在诸多问题，但其优异的性能在下列领域仍有着潜在的吸引力及广阔的应用前景：

第一，在分离领域的应用。蛋白质分子印迹技术提供了一种简单、直接制备对蛋白质分子具有识别能力的吸附分离材料的方法。其对目标分子的特异性吸附具有高选择性的优点，这在医学分析中尤为重要。例如，血红蛋白在胆红素和许多酶的测定中有干扰作用，而以血红蛋白为印迹分子的 MIP 可在不同溶液中除去血红蛋白分子。

第二，在模拟抗体方面的应用。利用蛋白质分子印迹聚合物制备的模拟抗体可以代替天然抗体用于免疫分析中，经过分子印迹的球形聚丙烯酰胺凝胶颗粒可能在放射免疫分析（RIA）和酶联免疫分析（ELISA）中有所应用，这样可不需要采用用于制备抗体的实验动物及相应的免疫技术。另外，天然抗体难以回收再利用，而模拟抗体可重复利用。

第三，在生物传感器领域的应用。特殊识别现象在传感器技术中极为重要，以蛋白质为印迹分子的高特异性凝胶在此领域有着诱人的发展前景。根据不同的机理，以酶或抗体作为其特异识别元件，MIP 对分析物产生的结合可通过转换器做出快速反应。以蛋白质印迹分子印迹聚合物制成的传感器除了具有传统生物传感器的优点外，还有制作成本低、耐受性高、寿命长等优点，有可观的应用前景。这些还有待于人们进一步研究开发。

2.3.4 蛋白质印迹聚合物用于分离、富集和纯化天然微量蛋白质

随着分子印迹技术的不断完善，近年来许多研究者开展了对蛋白质的印迹研究。但是到目前为止，被研究作为模板的蛋白质都是一些较易得到的、常见的、

在细胞中含量很高的蛋白质。高等生命体中绝大多数蛋白质在细胞中的含量是非常微小的，一般只占细胞液中总蛋白质含量的万分之几或更少，但是它们的功能却是非常重要的，而纯化这些蛋白质进行研究却是非常困难的。自 20 世纪 80 年代初分子克隆技术建立和发展以来，这个问题在一定程度上得到了解决。高等生命体中的微量蛋白质可以用分子克隆的手段在大肠杆菌和酵母等低等生命体中表达，通过低等生物的大量培养繁衍，得到很大的收获量。尤其在大肠杆菌中，每升细胞培养液中可以收获毫克级的克隆蛋白质。目前，国际上对蛋白质功能和结构（如 X 射线衍射晶体结构分析）的研究工作大部分都是用克隆蛋白质进行的。尽管克隆蛋白质和天然蛋白质十分接近，但其仍具有不同之处。首先，高等生命体中的许多蛋白质都含有修饰基团，如糖基、脂基或寡核苷酸基团等，这些基团都是在基因表达蛋白质肽链合成后由专一的修饰体系完成的，而在低等生命体中不含有这些专一的修饰体系。其次，目前常用的在大肠杆菌中表达克隆蛋白质的载体主要有 pET 和 pGEX 两种系列的质粒。因为这两种系列在细菌中表达较好，而且重组蛋白质中带有多组氨酸短肽或谷胱甘肽转硫酶的先导肽，前者能和二价镍离子形成稳定的络合物，后者能和谷胱甘肽结合，使其易于从细菌提取液的诸多蛋白质中用亲和色谱法被纯化。这些前导肽虽然在蛋白质纯化后可以用专一的酶切掉，但总是有几个氨基酸残留，而这些结构上的微小差异有时会带来蛋白质功能上很大的差异。

目前，在研究工作中纯化这些蛋白质都是用经典的液相色谱方法，如凝胶色谱、离子交换色谱和亲和层析等几个方法联用。但是采用这些方法的弊端就是蛋白质的进样量受到限制。因为 HPLC 进样量一般只有 1mL 左右，样品液中总蛋白质含量的上限大约为 5%，因此进样的总蛋白质量被限制在几十毫克。如果被研究的目的蛋白质在总蛋白质中的含量占万分之一，则该种蛋白质的初始进样量最多只有几微克，更低含量的蛋白质的进样量则更少。在纯化过程中，蛋白质每过一次色谱柱都会有损失，加上每一过程中检测的消耗，因此提取微量蛋白质的产量就只有纳克级的水平，有时经过一两次柱色谱分离后甚至检测不到该种蛋白质的存在，这使蛋白质的结构表征和功能研究受到很大限制，更谈不上应用这些蛋白质了。

利用分子印迹技术，在细胞液中提取微量天然蛋白质，可以大大增加提取天然蛋白质操作的初始体积，而且其具有操作简便的优点。从理论上说，化学合成的蛋白质印迹聚合物的量是可以不受限制的，只要有足够的细胞提取液，可以在几百毫升乃至几升的水平上吸附分离微量蛋白质。但制备蛋白质印迹聚合物的瓶颈在于模板分子。目前报道的有两种方法可以解决这个问题：第一种方法是抗原表位印迹法。通过对蛋白质氨基酸序列的模拟分析是可以得出到蛋白质结构并确定其中表露的抗原决定簇部分的。大部分蛋白质碳端数个氨基酸残基都属于这个

范畴。可以人工合成大量的这些短肽片段作为模板制备蛋白质印迹聚合物，用于吸附分离天然蛋白质。Shea 研究组的工作[87]就是一个成功的例子。第二种方法是用在低等生命体（如细菌或真菌）中克隆的蛋白质作为模板，制备蛋白质印迹聚合物，用于吸附分离天然的微量蛋白质。克隆蛋白质虽然和天然蛋白质不完全一致，但是非常相似。在生物领域的研究工作中，用克隆蛋白质免疫的抗体是能够识别天然蛋白质的。因此，用克隆蛋白质作为模板，制备的蛋白质印迹聚合物也能在很大程度上识别天然蛋白质。但是在细菌培养液中，克隆蛋白质的收获量也还是有限的，在一般的培养条件下，每升培养液收获的细菌中只能纯化 1～2 mg 克隆蛋白质。而一般的印迹聚合方法需要的模板量是在克的数量级上。为此，Mi 的研究组又建立了用 ARPCs 作为单体的延伸的方法[88]，合成蛋白质印迹聚合物。这种方法大大减少了模板的用量，成功地富集了天然微量蛋白质[89]。

人类要了解生命，了解生命的主要组成部分蛋白质，就需要了解它们的天然形态，而纯化这些天然蛋白质便是这方面研究的一个必不可少的手段。化学和生物学跨学科的蛋白质印迹技术吸附分离以及富集纯化天然微量蛋白质将是一个极富挑战的研究方向。

参 考 文 献

[1] Pauling L. A theory of the structure and process of formation of antibodies. J Am Chem Soc, 1940, 62 (10): 2643

[2] Dickey F H. The role of organic peroxides in the induction of mutations. Proc Natl Acad Sci, 1949, 35 (5): 227

[3] Wulff G, Sarhan A. Über die anwendung von enzymanalog gebauten polymeren zur racemattrennung. Angewandte Chemie, 1972, 84 (8): 364

[4] Vlatakis G, Andersson L I, Muller R F et al. Drug assay using antibody mimics made by molecular imprinting. Nature, 1993, 361: 645

[5] Shea K J, Spivak D A, Sellergren B. Polymer complements to nucleotide bases. Selective binding of adenine derivatives to imprinted polymers. J Am Chem Soc, 1993, 115 (8): 3368

[6] Mosbach K, Haupt K. Some new developments and challenges in non-covalent molecular imprinting technology. J Mol Recogni, 1998, 11: 62

[7] Kugimiya A, Takeuchi T. Molecularly Imprinted Polymer-Coated Quartz Crystal Microbalance for Detection of Biological Hormone. Electroanalysis, 1999, 11 (15): 1158

[8] Ji H S, Mc Niven S, Ikebukuro K et al. Selective piezoelectric odor sensors using molecularly imprinted polymers. Anal Chim Acta, 1999, 390 (13): 93

[9] Liu J Q, Wulff G. Functional mimicry of the active site of carboxypeptidase a by a molecular imprinting strategy: cooperativity of an amidinium and a copper ion in a transition-state imprinted cavity giving rise to high catalytic activity. J Am Chem Soc, 2004, 126 (24): 7452

[10] Liu J Q, Wulff G. Molecularly imprinted polymers with strong carboxypeptidase a-like activity: combination of an amidinium function with a zinc-ion binding site in transition-state imprinted cavi-

ties. Angew Chem Int Ed Engl, 2004, 43 (10): 1287

[11] Mao S Z, Dong Z Y, Liu J Q, et al. Semisynthetic tellurosubtilisin with glutathione peroxidase activity. J Am Chem Soc, 2005, 127 (33): 11588

[12] Sieman M, Andersson L I, Mosbach K. Selective recognition of the herbicide atrazine by noncovalent molecularly imprinted polymers. J Agric FoodChem, 1996, 44 (1): 141

[13] Wulff G. Molecular imprinting in cross-linked materials with the aid of molecular templates-a way towards artificial antibodies. Angew Chem Int Ed Engl, 1995, 34: 1812

[14] Mosbach K, Ramstroem O. The emerging technique of molecular imprinting and its future impact on biotechnology. Bio/Technology, 1996, 14: 163

[15] Wulff G, Laucer M, Bohnke H. Rapid proton transfer as cause of an unusually large neighboring group effect. Angew Chem Int Ed Engl, 1984, 23: 741

[16] Wulff G, Haarer J. Enzyme-analogue built polymers. 29. The preparation of defined chiral cavities for the racemic resolution of free sugars. Makromol Chem, 1991, 192: 1329

[17] Wulff G, Schulze I, Zabrocki K et al. Enzyme-analog built polymers. 11. Binding sites in polymers with different numbers of binding groups. Makromol Chem, 1980, 181 (3): 531

[18] Andersson L I, O'Shannessy D J, Mosbach K. Molecular recognition in synthetic polymers: preparation of chiral stationary phases by molecular imprinting of amino acid amides. Chromatographia, 1990, 513: 167

[19] Wulff G, Vietmeier J. Enzyme-analog built polymers. 26. Enantioselective synthesis of amino acids using polymers possessing chiral cavities obtained by an imprinting procedure with template molecules. Makromol Chem, 1989, 190 (7): 1727

[20] Shea K J, Sasaki D Y. On the control of microenvironment shape of functionalized network polymers prepared by template polymerization. J Am Chem Soc, 1989, 111 (9): 3442

[21] Dickert F L, Besenbook H, Tortschanoff G. Molecular imprinting through van der waals interactions: Fluorescence detection of PAHs in water. Adv Mater, 1998, 10 (2): 149

[22] Andersson L I, Mosbach K. Enantiomeric resolution on molecularly imprinted polymers prepared with only non-covalent and non-ionic interactions. J Chromatogr, 1990, 516: 313

[23] Sellergren B, Shea K J. Chiral ion-exchange chromatography: Correlation between solute retention and a theoretical ion-exchange model using imprinted polymers. J Chromatogr, 1993, 654: 17

[24] Sellergren B, Ekberg B, Mosbach K. Molecular imprinting of amino acid derivatives in macroporous polymers: Demonstration of substrate-and enantio-selectivity by chromatographic resolution of racemic mixtures of amino acid derivatives. J Chromatogr, 1985, 347: 1

[25] Dauwe C, Sellergren B. Influence of template basicity and hydrophobicity on the molecular recognition properties of molecularly imprinted polymers. J Chromatogr A, 1996, 753: 191

[26] Whitcombe M J, Martin L, Vulfson E N. Predicting the selectivity of imprinted polymers. Chromatographia, 1998, 47 (7/8): 457

[27] Whitcombe M J, Rodriguez M E, Villar P, Vulfson E N. A new method for the introduction of recognition site functionality into polymers prepared by molecular imprinting: Synthesis and characterization of polymeric receptors for cholesterol. J Am Chem Soc, 1995, 117: 7105

[28] Piletsky S A, Piletskaya E V, Yano K et al. A biomimetic receptor system for sialic acid based on molecular imprinting. Anal Lett, 1996, 2: 157

[29] Yoshikawa M, Ooi T, Izumi J I. Alternative molecularly imprinted membranes from a derivative of natural polymer, cellulose acetate. J Appl Polym Sci, 1999, 72: 493

[30] Ramstroem O, Nicholls I A, Mosbach K. Synthetic peptide receptor mimics: highly stereoselective recognition in non-covalent molecularly imprinted polymers. Tetrahedron Asymmetry, 1994, 5: 649

[31] Kempe M, Glad M, Mosbach K. An approach towards surface imprinting using the enzyme ribonuclease A. J Molrecogn, 1995, 8: 35

[32] Liu X C, Olof R, Mosbach K et al. Sugar acrylate-based polymers as chiral molecularly imprintable hydrogels. J Polym Sci PartA: Polymer Chemistry, 1999, 37: 1665

[33] Yoshida M, Uezu K, Nakashio F et al. Polyphosphazene electrolytes. 2. Synthesis and properties of new polymer electrolytes based on poly ((amino) [(2-methoxyethoxy) ethoxy]) phosphazenes. Macromolecules, 1999, 33: 1237

[34] Fujii Y, Matsutani K, Kikuchi K. Formation of a specific coordination cavity for a chiral amino acid by template synthesis of a polymer Schiff base cobalt (III) complex. J Chem Soc, 1985, 7: 415

[35] Dhal P K, Arnold F H. Template-mediated synthesis of metal-complexing polymers for molecular recognition. J Am Chem Soc, 1991, 113 (19): 7417

[36] Bartels H. On the order in silica gels with specific adsorption power. J Chromatogr, 1967, 30: 113

[37] Bartels H. Specifically absorbing silica gels. VI. Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, 1967, 350: 143

[38] Beckett A H, Anderson P. The determination of the relative configuration of morphine, levorphanol and laevophenazocine by stereoselective adsorbents. J Pharm Pharmacol, 1960, 12: 228

[39] Beckett A H, Youssef H Z. Active sites in stereoselective adsorbents as models of drug receptors and enzyme active site. J Pharm Pharmacol, 1963, 15: 253

[40] Morihara K, Kurihara S, Suzuki J. Footprint catalysis. I. A new method for designing tailor-made catalysts with substrate specificity: Silica (alumina) catalysts for butanolysis of benzoic anhydride. Bull Chem Soc Jpn, 1988, 61: 3991

[41] Morihara K, Kurokawa M, Kamata Y et al. Enzyme-like enantioselective catalysis over chiral "molecular footprint" cavities on a silica (alumina) gel surface. J Chem Soc Chem Comm, 1992: 358

[42] Morihara K, Kawasaki S. Footprint catalysis. VI. Chiral molecular footprint catalytic cavities imprinted by a chiral template, bis (*N*-benzyloxycarbonyl-L-alanyl) amine, and their stereoselective catalyses. Bull Chem Soc Jpn, 1993, 66: 906

[43] Kodakari N, Katada N, Niwa M. Molecular sieving silica overlayer on tin oxide prepared using an organic template. J Chem Soc Chem Comm, 1995: 623

[44] Kodakari N, Katada N, Niwa M. Molecular sieving property of silica overlayer on tin oxide generated by organic template. Appl Surf Sci, 1997, 121/122: 292

[45] Kodakari N, Sakamoto T, Shinkawa K et al. Molecular-sieving gas sensor prepared by chemical vapor deposition of silica on tin oxide using an organic template. Bull Chem Soc Jpn, 1998, 71 (2): 513

[46] Dai S, Shin Y, Barnes C E et al. Enhancement of uranyl adsorption capacity and selectivity on silica sol-gel glasses via molecular imprinting. Chem Mater, 1997, 9 (11): 2521

[47] Makote R D, Dai S. Matrix-induced modification of imprinting effect for Cu^{2+} adsorption in hybrid silica matrices. Anal Chim Acta, 2001, 435: 169

[48] Yilmaz E, Ramstroem O, Moller P et al. A facile method for preparing molecularly imprinted polymer spheres using spherical silica templates. J Mater Chem, 2002, 12 (5): 1577

[49] Ciuffi K J, Sacco H C, Biazzotto J C et al. Synthesis of fluorinated metalloporphyrinosilica imprinted with templates through sol-gel process. J Non Cryst Sol, 2000, 273 (1~3): 100

[50] Sulitzky C, Ruckert B, Hall A J et al. Grafting of molecularly imprinted polymer films on silica supports containing surface-bound free radical initiators. Macromolecules, 2002, 359 (1): 79

[51] Glad M, Norrlow O, Sellergren B et al. Use of silane monomers for molecular imprinting and enzyme entrapment in polysiloxane-coated porous silica. J Chromatogr, 1985, 347: 11

[52] Burow M, Minoura N. Molecular Imprinting: Synthesis of polymer particles with antibody-like binding characteristics for glucose oxidase. Bioche Biophys Res Commun, 1996, 227 (2): 419

[53] Ye L, Weiss R, Mosbach K. Synthesis and characterization of molecularly imprinted microspheres. Macromolecules, 2000, 33: 8239

[54] Ye L, Cormack P A G, Mosbach K. Molecular imprinting on microgel spheres. Anal Chem Acta, 2001, 435: 187

[55] Bossi A, Piletsky S A, Piletska E V et al. Surface-grafted molecularly imprinted polymers for protein recognition. Anal Chem, 2001, 73: 5281

[56] Glad M, Reinholdsson J, Mosbach K. Molecularly imprinted composite polymers based on trimethylolpropane trimethacrylate (TRIM) particles for efficient enantiomeric separations. React Polym, 1995, 25: 47

[57] Aherne A, Alexander C, Payne M J et al. Bacteria-mediated lithography of polymer surfaces. J Am Chem Soc, 1996, 118 (36): 8771

[58] Lehmann M, Dettling M, Brunner H et al. Affinity parameters of amino acid derivative binding to molecularly imprinted nanospheres consisting of poly [(ethylene glycol dimethacrylate)-*co*-(methacrylic acid)]. J Chromatography B, 2004, 808: 43

[59] Joshi V P, Kulkarni M G, Mashelkar R A. Molecularly imprinted adsorbents for positional isomer separation. J Chromatogr A, 1999, 849: 319

[60] Ulbricht M, Belter M, Langenhangen U et al. Novel molecularly imprinted polymer (MIP) composite membranes via controlled surface and pore functionalizations. Desalination, 2002, 149, 293

[61] Sergeyeva T A, Piletsky S A, Piletska E V et al. In situ formation of porous molecularly imprinted polymer membranes. Macromolecules, 2003, 36: 7352

[62] Wang H Y, Kobayashi T, Fujii N. Molecular imprint membranes prepared by the phase inversion precipitation technique. Langmuir, 1996, 12, 4850

[63] Piletsky S A, Matuschewski H, Schedler U et al. Surface functionalization of porous polypropylene membranes with molecularly imprinted polymers by photograft copolymerization in water. Macromolecules, 2000, 33: 3092

[64] Byrne M E, Park K, Peppas N A. Molecular imprinting within hydrogels. Advanced drug delivery reviews, 2002, 54: 149

[65] Enoki T, Tanaka K, Watanabe T et al. Frustrations in polymer conformation in gels and their minimization through molecular imprinting. Phys Rev Lett, 2000, 85: 5000

[66] Alvarez-Lorenzo C, Guney O, Oya T et al. Polymer gels that memorize elements of molecular conformation. Macromolecules, 2000, 33: 8693

[67] Alvarez-Lorenzo C, Guney O, Oya T et al. Reversible adsorption of calcium ions by imprinted temperature sensitive gels. J Chem Phys. 2001, 114: 2812

[68] Alvarez-Lorenzo C, Hiratani H, Tanaka K et al. Simultaneous multiple-point adsorption of aluminum ions and charged molecules by a polyampholyte thermosensitive gel: Controlling Frustrations in a Heteropolymer Gel. Langmuir, 2001, 17: 3616

[69] Hiratani H, Alvarez-Lorenzo C, Chuang J et al. Effect of reversible cross-linker, *N*, *N*′-bis (acryloyl) cystamine, on calcium ion adsorption by imprinted gels. Langmuir 2001, 17: 4431

[70] William J, Wizeman W, Kofinas P. Molecularly imprinted polymer hydrogels displaying isomerically resolved glucose binding. Biomaterials, 2001, 22: 1485

[71] 雷建都，谭天伟. 壳聚糖血红蛋白分子印迹介质的制备及优化. 化学通报，2002，4：256

[72] Guo T Y, Xia Y Q, Hao G J et al. Adsorptive separation of hemoglobin by molecularly imprinted chitosan beads. Biomaterials, 2004, 25: 5905

[73] Shi H, Tsai W B, Ferrari S, Ratner B D. Template-imprinted nanostructured surfaces for protein recognition. Nature, 1999, 398: 593

[74] Choe J, VanderNoot V A, Linhardt R J et al. Parameters affecting the efficiency of affinity-based reversed micellar extraction and separation (ARMES) in glycoprotein purification. Biotechnol Progre, 1997, 13 (4): 440

[75] Venton D L, Gudipati E. Influence of protein on polysiloxane polymer formation: evidence for induction of complementary protein-polymer interaction. Biochimicaet Biophysica Acta, 1995, 1250: 126

[76] Hirayama K, Burow M, Morikawa Y et al. Synthesis of polymer-coated silica particles with specific recognition sites for glucose oxidase by the molecular imprinting technique. Chem Lett, 1998, 8: 731

[77] Liao J L, Wang Y, Hjérten J. A novel support with artificially created recognition for the selective removal of proteins and for affinity chromatography. Chromatography, 1996, 42: 259

[78] Hjérten J, Liao J L, Nakazato K. Gels mimicking antibodies in there selective recognition of proteins. Chromatography, 1997, 44: 227

[79] Hirayama K, Kameoka K. Synthesis of polymer particles with specific binding sites for lysozyme by a molecular imprinting technique and its application to a quartz crystal microbalance sensor. Bunseki kagaku, 2000, 49 (1): 29

[80] Kempe M, Mosbach K. Separation of amino acids, peptides and proteins on molecularly imprinted stationary phases. J Chromatography A, 1995, 691: 317

[81] Tong D, Hetenyi C, Bikadi Z et al. Some studies of the chromatographic properties of gels ('artificial antibodies/receptors') for selective adsorption of proteins Chromatographia, 2001, 54: 7

[82] Mayes A G, Mosbach K. Molecularly imprinted polymer beads: Suspension polymerization using a liquid perfluorocarbon as the dispersing phase. Anal Chem, 1996, 68 (21): 3769

[83] Bradley R, Kenneth J. Molecular imprinting for the recognition of *N*-terminal histidine peptides in aqueous solution. Macromolecules, 2002, 35: 6192

[84] Fu Q, Sanbe H, Kagawa C et al. Uniformly sized molecularly imprinted polymer for (S) -nilvadipine. Comparison of chiral recognition ability with HPLC chiral stationary phases based on a protein. Analytical Chemistry A, 2003, 75 (2): 191

[85] Sela M, Pecht I. The nature of the antigen. Adv Protein Chem, 1996, 49: 289

[86] Rachkov A, Minoura N. Recognition of oxytocin and oxytocin-related peptides in aqueous media using a molecularly imprinted polymer synthesized by the epitope approach. J Chromatography A, 2000, 889: 111

[87] Hidekazu Nishino, Chin-Shiou Huang, Kenneth J. Shea K. Selective protein capture by epitope imprinting. Angew. Chem. Int. Ed, 2006, 45: 2392

[88] Guo M J, Zhao Z, Fan Y G et al. Protein-imprinted polymer with immobilized assistant recognition polymer chains. Biomaterials, 2006, 27: 4381

[89] Zhao Z, Wang C H, Guo M J et al. Molecular imprinted polymer with cloned bacterial protein template enriches authentic target in cell extract. FEBS Letters, 2006, 580: 2750

[90] 王虹，孙彦．分子印迹聚合物研究：从小分子到生物大分子．高分子通报，2005，1：86

[91] Piletsky S A, Piletsky E V, Chen B et al. Chemical grafting of molecularly imprinted homopolymers to the surface of microplates. Application of artificial adrenergic receptor in enzyme-linked assay for b-agonists determination. Anal Chem, 2000, 72: 4381

[92] Deore B, Chen Z, Nagaoka T L. Potential-induced enantioselective uptake of amino acid into molecularly imprinted overoxidized polypyrrole. Anal Chem, 2000, 72: 3989

[93] Dickert F L, Hayden O, Halikias K P. Synthetic receptors as sensor coatings for molecules and living cells. Analyst, 2001, 126: 766

[94] Malitesta C, Losito I, Zambonin P G. Molecularly imprinted electrosynthesized polymers: New Materials for Biomimetic Sensors. Anal Chem, 1999, 71: 1366

[95] Peng H, Liang C, Zhou A et al. Development of a new atropine sulfate bulk acoustic wave sensor based on a molecularly imprinted electrosynthesized copolymer of aniline with o-phenylenediamine. Anal Chim Acta, 2000, 423: 221

[96] Liu J K, Pan T, Woolley A T et al. Surface-modified poly (methyl methacrylate) capillary electrophoresis microchips for protein and peptide analysis. Anal Chem, 2004, 76: 6948

响应性聚电解质微胶囊

仝维鎏　高长有

（浙江大学高分子科学与工程系 大分子合成与功能化教育部重点实验室　杭州　310027）

1. 引　　言

微胶囊技术已经被广泛应用于制药、化妆品、食品、纺织以及农业等领域[1~3]。例如，微胶囊化的香水可降低其挥发性能，延长其使用期和保存期。在复写技术中，人们将多种染料包埋到用明胶和阿拉伯胶凝聚法制备的胶囊中，再将这些胶囊包埋入复写纸中，对复写纸施加机械压力即可使微囊破坏从而将染料释放出来[4]。另外一个常见的例子是将口服药物加以包裹，以防止它们在进入肠道之前被胃酸分解[5]。

根据囊壁形成的原理，微胶囊的传统制备技术大体上可以分为三类[1]：①利用反应生成囊壁的化学方法；②利用相分离形成囊壁的物理化学方法；③利用机械或其他物理作用形成囊壁的物理方法。用传统方法制备得到的微胶囊，无论是核-壳结构的还是中空的微胶囊，在微胶囊的大小和囊壁厚度方面都无法进行精确控制，导致微胶囊的尺度和壁厚存在着较大的多分散性，许多方法还存在着微胶囊易聚集的缺点。此外，对囊壁结构与性能的调控通常也非常困难，如对囊壁通透性能的调控、生物活性物质（蛋白质、酶和核酸等）及其他生物大分子、纳米粒子、磁性粒子、金属离子及染料等的可控引入等。上述缺点一方面限制了对微胶囊基本物理性能，如通透性、力学强度和光电性能的研究；另一方面也影响了微胶囊在生物技术、纳米技术和光电技术等领域的应用。

近十几年来，科学技术的发展对微胶囊的性能提出了越来越高的要求。例如，在医疗实践中，为了达到比较好的治疗效果，要求微囊化的药物释放时做到定点、定位以及保持合适的浓度。这就要求人们设计智能型的微胶囊，使其必须具有靶向功能，可以在病灶部位富集，以此提高药物的使用效率。更进一步的任务是，微胶囊最好具有触发式的释放功能。这样一来，药物在输送到病灶部位的过程中就不会损失，在到达目标位置后，可由特殊的内在或外在刺激诱导囊壁打开实现药物的释放。这些新的要求对微胶囊领域的研究者来说是必须面对的挑战，也是微胶囊研究不断拓展的机遇。

2. 层层自组装法制备聚电解质微胶囊

1966 年，Iler 建议采用交替沉积制备自组装薄膜的方法，其后该方法为 Mallouk 等进一步发展[6,7]。Decher 后来提出了基于聚合物阴、阳离子静电作用的层-层（layer-by-layer，LbL）自组装概念[8~11]。LbL 自组装的技术核心是将离子化的基材，如 γ-胺丙基三乙氧基硅烷处理后得到的胺基化硅片（Si）（经酸处理后带正电），依次浸入聚阴离子，如聚苯乙烯磺酸钠（PSS）和聚阳离子，如聚烯丙基铵盐酸盐（PAH）溶液中。由于 PSS 侧链上的$-SO_3^-$ 和 PAH 侧链上的$-NH_3^+$因静电作用而形成稳定的$-SO_3^-NH_3^+$离子对，因而 PSS 与 PAH 可交替沉积于硅片上形成 Si(PSS/PAH) 沉积膜，重复 n 个循环后可得到层数为 $2n$ 的 $Si(PSS/PAH)_n$ 聚电解质多层膜（PEM）（图 1）。

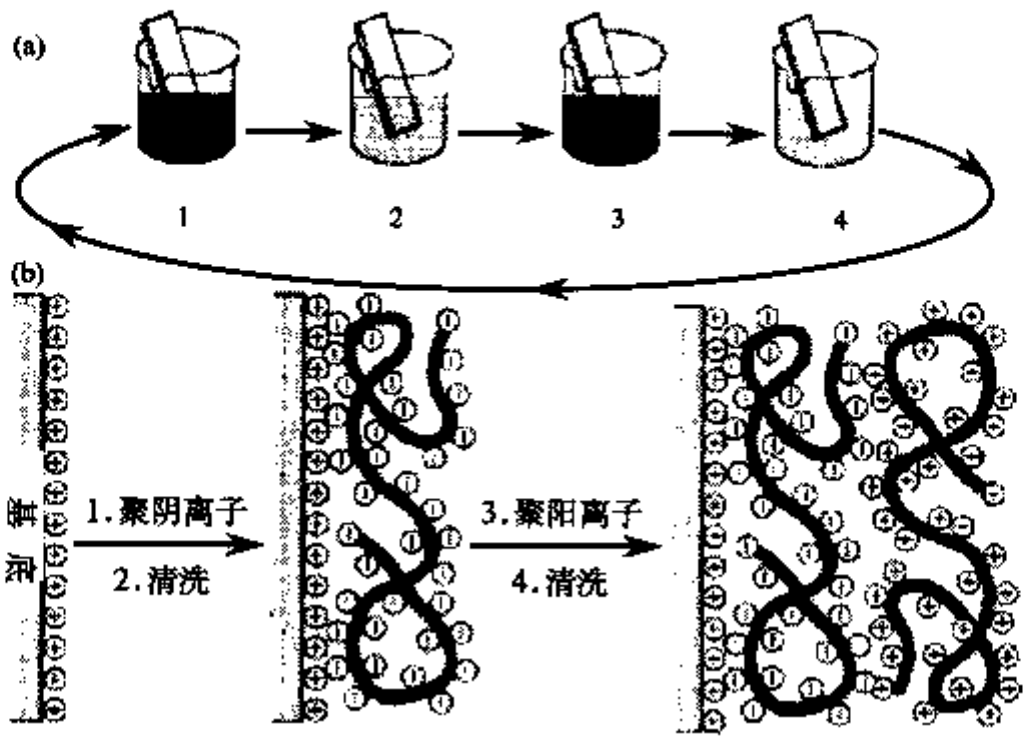


图 1 通过层-层自组装技术在平面基片上制备聚电解质薄膜示意图

将自组装技术应用于胶体颗粒，就得到了聚合物 LbL 自组装超薄膜为壳层的微粒，从而将 LbL 技术从二维扩展到三维空间[12~15]。Möhwald 等采用可被去除的胶体颗粒作为组装的模板，通过 LbL 自组装技术将聚电解质沉积到该胶体颗粒上，然后将作为模板的胶体颗粒溶解或分解，制备出了自由的聚电解质三维薄膜——一类全新结构的聚合物中空微胶囊[16,17]（图 2）。这种方法不仅极大地拓宽了 LbL 自组装技术的研究与应用范围，导致了 LbL 技术的一个质的飞跃，而且制备得到的微胶囊显示出独特的结构与多变的性能，在基础研究与实际应用方面都具有重要的研究与开发价值。

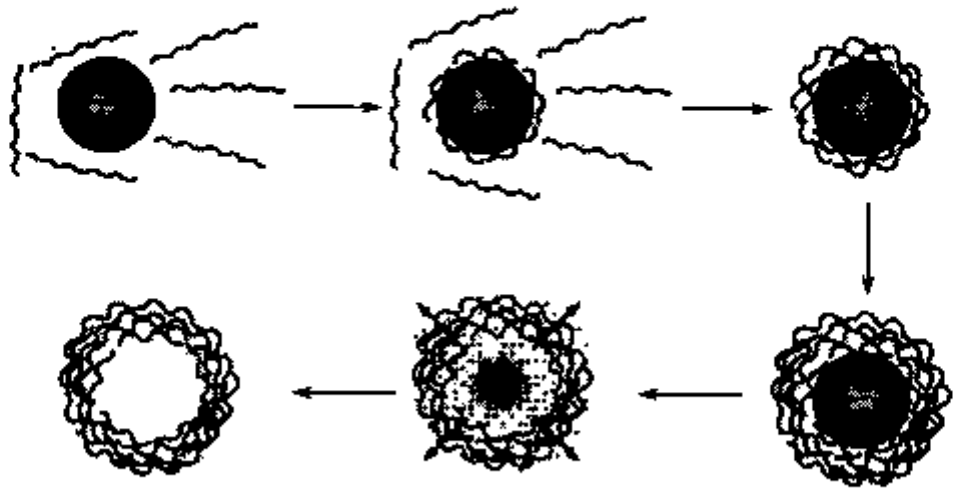


图 2 聚电解质微胶囊制备示意图

该微胶囊的主要特征有：①形态和尺度的大小由模板精确控制，因此若模板尺度均一，则得到的微胶囊也是均一的；②壁厚由组成、沉积的层数和组装条件精确控制，最小可到 1nm；③囊壁的通透性能（开关性能）由组成、壁厚和外部条件，如 pH、离子强度等精确控制；④微胶囊的机械强度由尺度、壁厚与组成精确控制；⑤微胶囊对热、盐和 pH 等外部刺激敏感，会引起许多性能的变化，如尺度、壁厚、开关性能等。该微胶囊在材料科学、生命科学、电子科学与技术、生物医学工程学、催化科学与技术等许多领域中都具有潜在的十分重要的应用价值。尤其是在药物控释研究领域，人们需要在时间和空间上可控制释放的药物载体。由于通过 LbL 自组装技术可以设计和控制制备得到的聚电解质微胶囊的性质，近年来，通过该技术制备的具有响应性的聚电解质微胶囊吸引了众多人的研究兴趣。这也是本章下面将要讨论的重点。

3. 响应性聚电解质微胶囊

3.1 pH 响应

迄今，最常用的囊壁组成材料是强聚电解质 PSS 和弱聚电解质 PAH。Rubner 等发现对于弱聚电解质，pH 的改变会影响到质子化与去质子化的程度，因而使分子链上的电荷密度发生改变[18~20]。电荷分布的不平衡，导致 PEM 层间结合松散，出现微孔，进而影响到囊壁的通透性能。Sukhorukov 等发现对于 PSS/PAH 微胶囊，无论模板是三聚氰胺甲醛树脂微球（MF）还是 $CdCO_3$，都观察到了 pH 对囊壁通透性能的调节现象[21,22]。如图 3 所示，在 pH<6 时，囊壁处于“开”的可通透状态，异硫氰酸荧光素（FITC）标记的白蛋白和相对分子质量高达 200 万的葡聚糖（dextran）都可自由通透，囊内、外的荧光强度一样。当 pH 升高到 8 以上时，则微胶囊处于“关”的低通透状态，在短时间内上

述大分子都不能透过囊壁，因此囊内的荧光强度远低于囊外的。在中性条件下，通透与不通透的微胶囊同时存在（微胶囊间存在多分散性）。PAH 在碱性条件下存在着去质子化，分子链间排斥力降低，导致分子链更为舒展，因此阻碍了大分子的通透。Sukhorukov 等用扫描力显微镜（SFM）进一步研究了从不同 pH 溶液中干燥的微胶囊的形貌。其研究结果发现，酸性条件下的微胶囊壁可见几十纳米至 100nm 的孔洞，他们推测这些孔洞是由于带有过量正电荷的 PAH 分子链相互排斥而产生的，而从 pH＝10 的溶液中干燥的微胶囊壁则保持完好。在酸性条件下产生的孔洞用 pH＝10 的溶液处理后可完全消失，这也进一步解释了 pH 可逆的调控 PSS/PAH 微胶囊渗透性的原因。但是对这一结果也存在一定的争议。例如，Bäumler 等研究了 PSS/PAH 微胶囊对人白蛋白的渗透性后报道没有观测到 pH 依赖的通透性[34]。

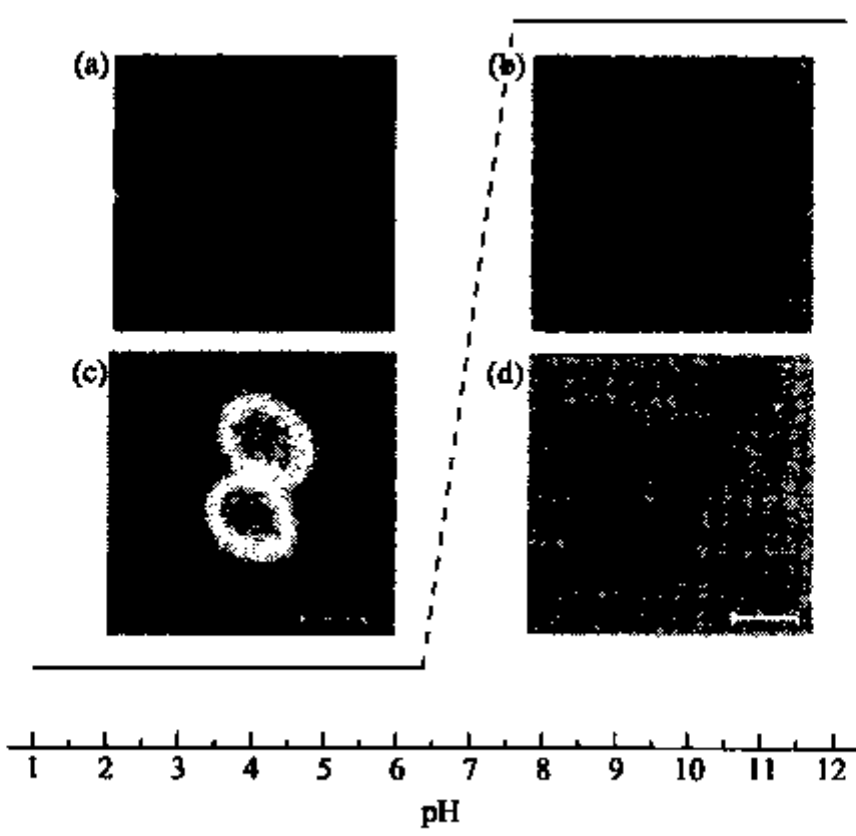


图 3　PSS/PAH 微胶囊的 pH 响应渗透性

微胶囊在 pH 为 3.5 时，FITC-dextran 可以渗透进微胶囊内部［（a）、（c）］，而在 pH 为 10 时则不能［（b）、（d）］。图（a）、（b）中微胶囊以 MF 为模板；图（c）、（d）中微胶囊以 $CdCO_3$ 为模板

此外，也有一些研究者探索了弱聚电解质微胶囊的制备与性质，这些微胶囊都表现出特殊的 pH 响应的性质。本课题组较早地开展了这方面的研究工作，成功制备了聚丙烯酸（PAA)/PAH 微胶囊。这种微胶囊在弱酸性条件下，表面可形成纳米孔洞结构，而用 0.1 mol/L 处理可将其完全解离[23]。Mauser 等制备了聚甲基丙烯酸（PMA)/PAH 微胶囊。这种微胶囊表现出 pH 响应的膨胀行为[24]。最近，本课题组以 $MnCO_3$ 微粒为模板，通过 LbL 自组装的方式在其表

面组装了聚乙烯亚胺（PEI）/PAA 聚电解质多层膜，并通过戊二醛选择性交联 PEI 后，可以用 0.1 mol/L HCl 去处模板，得到中空微胶囊。得到的微胶囊在极端 pH 条件下可以稳定存在，但仍然表现出 pH 调控的渗透性。在 pH 低于 4 时，微胶囊囊壁处于“打开”的状态，大分子的荧光探针可以自由通透；当 pH 大于 6 时，囊壁处于“关闭”状态，大分子不能通透。这种变化主要是由于在低 pH 条件下，作为交联网络结构的 PEI 的链段上带有富余的正电荷，正电荷之间的排斥效应导致囊壁结构在纳米尺度范围内发生变化，从而在囊壁上创造孔道有利于大分子的通透。这种 pH 调控的渗透性是可逆的，利用这一特性，可以将大分子包埋在微胶囊的内部。由此可见，通过戊二醛选择性交联 PEI 的方式，可以在微米尺度上稳定弱聚电解质微胶囊结构，同时在纳米尺度上保留链段的 pH 响应性[25]。

Li 等对人血清蛋白（HSA）和磷脂 LbL 自组装的微胶囊的观察也发现了 pH 敏感的渗透性。这种磷脂/蛋白的微胶囊在 pH 低于 4.8 时对相对分子质量为 40 000 的 dextran 完全通透，而当 pH 高于 7.4 时，大分子的探针则不能进入。HSA 在低 pH 条件下的构象变化被认为能使微胶囊壁的磷脂双分子层变得更加无序从而增加了渗透性能[26]。

以上这些 pH 响应性都可以被用来实现大分子在微胶囊内的包埋。在药物释放领域，人们希望这种微胶囊能在人体内 pH 低于正常生理 pH（7.4）的部位释放出其中的包埋物质，如在人体中的某些部位，如胃、肿瘤的细胞外基质、发炎和缺血的部位、细胞内的溶酶体和分泌小泡等。但是除了在胃中外，这些部位的 pH 只稍稍低于血液 pH。这就要求聚电解质微胶囊的 pH 响应性非常敏感，能够对微小的 pH 变化，如 0.5 个单位，做出反应。目前还没有 pH 响应的聚电解质微胶囊能够满足这个要求。

3.2 离子强度响应

LbL 自组装过程中的离子强度变化会影响 PEM 的结构，从而改变 PEM 的通透性能。离子强度对平面基底上的 PEM 的通透性的影响有许多报道[27~30]。Von Klitzing 等研究发现，PSS/PAH 体系膜的厚度与组装所用盐浓度的平方根呈线性关系，但是在吸附之后改变盐浓度对膜厚没有影响[31]。然而 Fery 等通过原子力显微镜（AFM）对 PAH/PAA 多层膜的研究却表明，在组装每一层之后用纯水清洗，PEM 的形貌有显著改变（对于 10 层膜粗糙度为 17 nm）。与之相比，如果在组装和清洗过程中都能够保持盐浓度恒定，则可得到较为光滑的多层膜（10 层膜粗糙度约 1 nm）。将这种表面光滑的膜在纯水中进行处理，则会形成规则不连续的纳米孔洞[32]。

PSS/PAH 微胶囊在不同离子强度的溶液中也表现出不同的通透性能。Dähne 等发现，当溶液中 NaCl 的浓度低于 0.01 mol/L 时，在 $(PSS/PAH)_4$ 微胶囊与罗丹明 B 标记的相对分子质量为 70 000 的 PAH（Rd-PAH）混合 24h 后，激光共聚焦显微镜（CLSM）下 90%以上的微胶囊内仍观察不到 Rd-PAH。当 NaCl 的浓度提高到 0.01 mol/L 以上时，则所有微胶囊都可通透 PAH[33]（图 4）。若将囊壁层数增加为 10 层时，囊内、外荧光探针的平衡时间由 6 min 提高到 2 0min，这说明囊壁厚度增加对高分子的扩散具有更强的阻隔作用。能量转移测试发现，在 NaCl 浓度为 0.01 mol/L 时，能量转移效率明显降低，说明囊壁结构发生了显著变化，层间距增大。Bäumler 等的研究也发现了 HSA 在 NaCl 浓度增至 5 mol/L 时，能够进入微胶囊[34]。在以红细胞为模板或其他囊壁组成的微胶囊中也观察到了同样的现象，只是发生转变的盐浓度不同[34]。离子强度对通透性的调节机理尚不清楚，推测是盐浓度的提高使离子键强度降低，聚电解质沿囊壁方向产生收缩，已存在的微孔扩大因而使其通透性提高。需要指出的是，这种在盐作用下微胶囊通透性的改变是可逆的，当除去盐之后，微胶囊对高分子又变为不可透过。这种通过调节离子强度改变通透性的方法可用来将大分子包埋到微胶囊内。

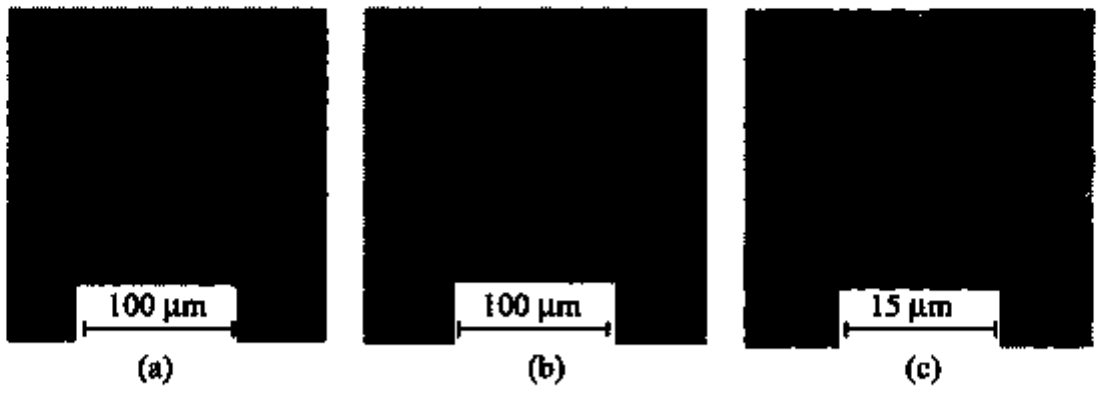


图 4 $(PSS/PAH)_8$ 微胶囊的离子强度响应的渗透性

(a) 没有盐时，FITC 标记的 PAH（M_w～70 kDa）不能渗透进微胶囊内部；(b) 在 0.01 mol/L NaCl 存在时，则可以渗透进微胶囊内部；(c) 将 (b) 中的微胶囊离心洗去溶液中的 PAH 后，内部的 PAH 可被成功包埋

这种离子强度响应的聚电解质微胶囊在实际的药物释放等领域可能没有用武之地，因为人体中并不存在离子强度的变化。但是，细胞内、外的某些离子，如钙和钾离子等确实存在着很大的浓度差。如果能够设计出针对这些特殊离子具有一定响应的微胶囊，这将是非常有意义的。

3.3 溶剂极性响应

在平面上的研究发现，改变溶剂性质可以改变 PEM 的渗透性能。Tieke 等发现，在 4∶1 的乙醇/水溶液中，PSS/PAH 多层膜的渗透性明显增加，并伴有

聚电解质部分脱附的现象[35]。Dong 等也报道了用醇和水的混合溶液处理后的 PSS/PAH 多层膜表面粗糙度变大，形成微孔结构，同时伴随着渗透性的增加。形成纳米微孔结构的机理是在有机溶剂和水的混合溶液中，由于溶剂介电常数的降低，增强了聚电解质离子对之间的静电作用，从而导致 PEM 的侧向收缩和重排，形成微孔结构[36]。

这种现象可以用来改变微胶囊的渗透性。Lvov 发现，当微胶囊悬浮于水中时，FITC 标记的脲酶（urease）被排除在 $(PSS/PAH)_4$ 微胶囊外；在 1∶1 的乙醇/水溶液中，脲酶则可自由通透微胶囊[37]，并且该过程是可逆的（图 5）。利用溶剂的变换可将脲酶包埋在微胶囊内，但其活性比自由酶低，而稳定性有所提高。通过 SFM 对用乙醇和水的混合溶液处理的微胶囊的观察发现，其表面也出现了许多微孔，这些微孔增加了微胶囊壁的渗透性能。但是对这一现象也有不同的解释，Vinogradova 等认为，PSS/PAH 微胶囊在水和乙醇的混合溶液中渗透性的增大并不是由于微胶囊壁的结构发生了变化，而是由于所用的大分子探针在这样的溶液中形成更为紧密的线团结构，分子尺寸变小，从而有利于其渗透进微胶囊。其理由是，他们并没有在 SFM 下观察到囊壁结构发生明显变化。但是，在丙酮和水的混合溶液中，他们确实观察到微胶囊壁发生了结构重排，形成了孔洞结构，增加了渗透性能[38]。

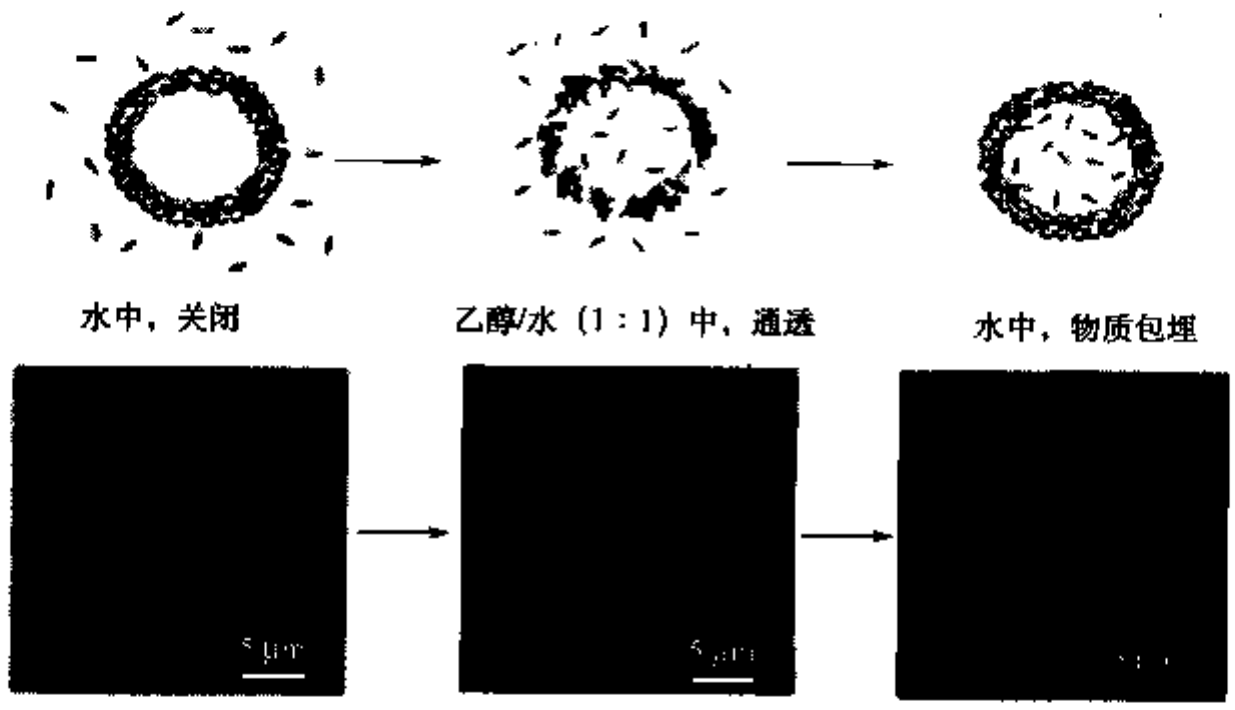


图 5　改变溶液极性，FITC 标记的尿素酶（urease）可渗透进微胶囊内，用水洗涤后可被包埋在微胶囊内

3.4　温度响应

作为反应或包埋/释放的载体，微胶囊在许多场合下都要经受高温的处理，

因此其结构对温度的响应性能也非常重要。本课题组最先研究了加热对微胶囊性质的影响。研究结果发现，微胶囊对热的反应与其囊壁组成密切相关，而模板对其的影响较小。PSS/PAH 微胶囊在热处理情况下，表现为尺寸的减小与囊壁厚度的增大，而其宏观形状基本不变（图 6）[39]。与 PSS/PAH 微胶囊的收缩不同，PSS/PDADMAC 微胶囊热处理后体积发生膨胀[40]。

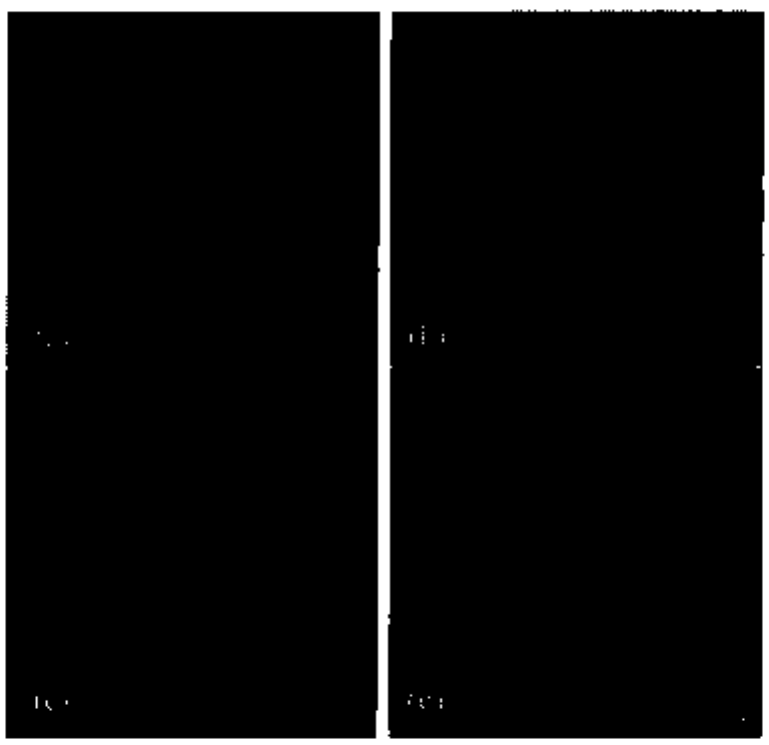


图 6 $(PSS/PAH)_5$ 微胶囊加热后尺寸明显收缩

(a)、(c) 处理前微胶囊；(b)、(d) 在 70℃ 加热 2 h。(a)、(b) 在溶液中；(c)，(d) 干燥后

最近，Köhler 等详细研究了加热对 PSS/PDADMAC 微胶囊的影响[41,42]。研究结果发现，当 PSS 为最外层时，微胶囊受热收缩，最终可以形成完全实心的微粒；当 PDADMAC 为最外层时，微胶囊受热膨胀，最终完全解离。微胶囊膨胀还是收缩，取决于两种作用力的相对强度：一种是 PEM 与水的表面张力，PEM 总是倾向于缩小表面积，以降低总的表面能，这就表现为微胶囊的收缩；另一种是微胶囊壁内的电荷之间的作用，过量的同种电荷倾向于增加彼此之间的距离，这就表现为微胶囊的膨胀，而升高温度使 PEM 经历了玻璃化转变，增加了链段的活动能力，使其可以进行相应的结构重排。研究表明，当 PSS 为最外层的时候，微胶囊壁内正、负电荷基本平衡，微胶囊倾向于收缩而减小表面能；当 PDADMAC 为最外层时，囊壁内有大量过剩的正电荷，这时候电荷之间的排斥起主导作用，使微胶囊倾向于膨胀。

制备温度响应的聚电解质微胶囊的另外一种思路是用含有温敏链段的聚合物作为组装材料。Glinel 等合成了含有 PNIPAM 链段、带有相反电荷的嵌段共聚物。静电作用被用作驱动力来实现 LbL 自组装，而 PNIPAM 链段可以使得到的微胶囊具有温度响应性。结果表明，这种微胶囊随着温度的上升，尺寸变小、渗

透性降低，但是这种温度响应性并没有可逆性[43]。

3.5 电荷响应

人们发现某些具有特殊结构的微胶囊具有电荷响应性。例如，通过原位聚合的方法可以在微胶囊内合成带负电荷的聚电解质，这样的微胶囊可以完全排斥带负电荷的小分子染料[44]。人们也发现，以壳聚糖/磺酸基壳聚糖为囊壁材料的微胶囊的表面电荷性质也对物质的渗透有明显影响[45]。本课题组首先发现各种带正电荷的水溶性的物质可以自发沉积到以 MF 为核的微胶囊内（图 7）。其原因也在于微胶囊内部存在带负电的核的降解产物与内壁 PSS 形成的复合物[46]。

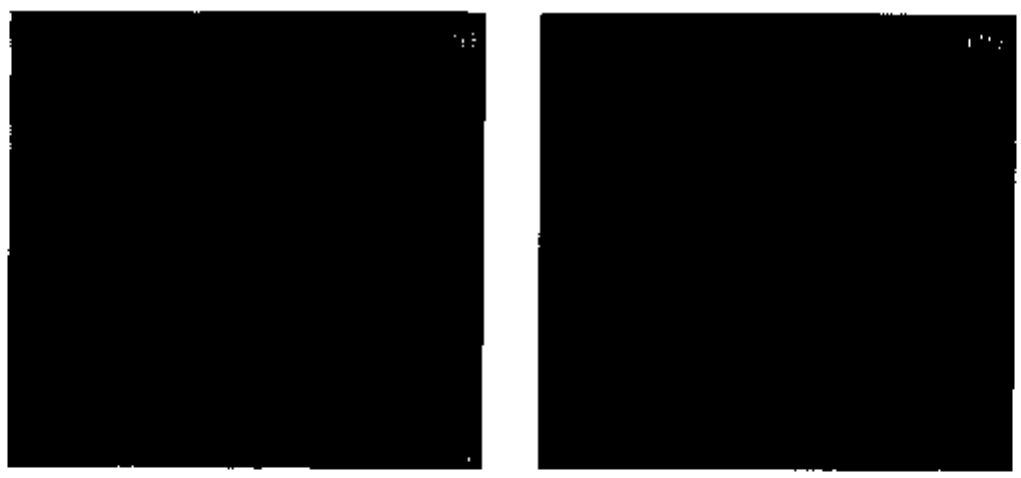


图 7 罗丹明 6G（Rd6G）在以 MF 为模板的 $(PSS/PAH)_5$ 微胶囊内的自发沉积

（a）为制备得到的微胶囊在溶液中和干态下的 CLSM 照片；（b）为图（a）中微胶囊分散到 Rd6G（2 mg/mL）溶液中后，Rd6G 在微胶囊内部自发沉积。（b）中微胶囊干态时的 CLSM 进一步证实了微胶囊内部沉积了大量的 Rd6G

最近，我们制备了 PSS 掺杂的碳酸钙微粒 $[CaCO_3(PSS)]$。在其微粒表面层-层组装所需层数的 PAH 和 PSS，组装完毕后采用 EDTA 使碳酸钙溶解，得到内含 PSS 的微胶囊（图 8）。这种微胶囊可以完全阻隔带负电荷的探针分子的

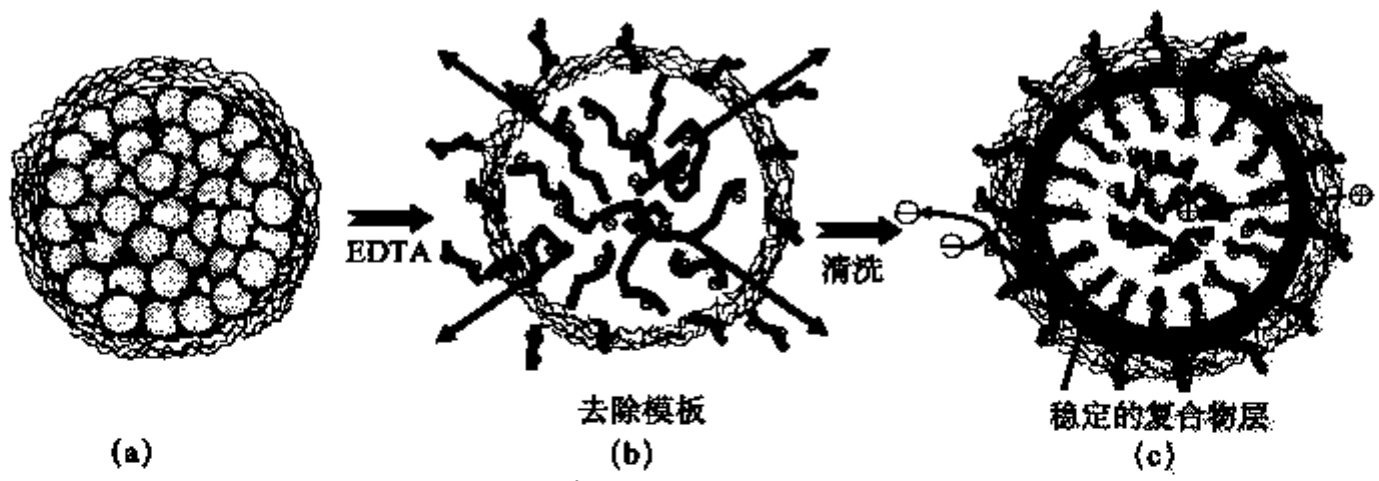


图 8 内含聚电解质微胶囊的制备示意图

渗透，而强烈地吸引带正电荷的探针在内部的富集。这种微胶囊对电荷的选择性非常敏感，对仅仅标记了少量带电染料分子的葡聚糖也表现出灵敏的筛选作用（图 9）。通过改变探针电荷性质或屏蔽电荷作用，都可以实现分子渗透行为的转变[47,48]。

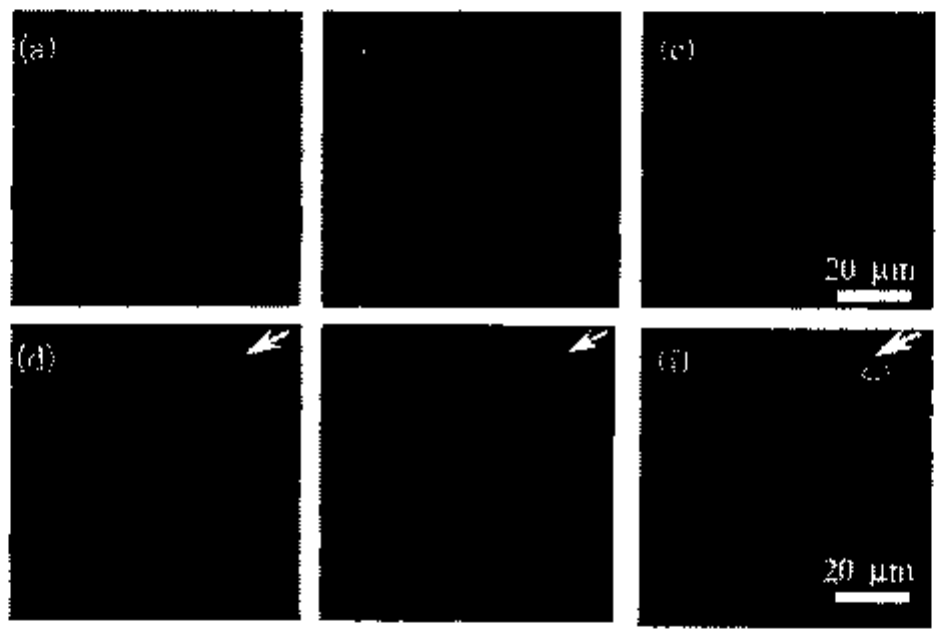


图 9 含 PSS 的胶囊在 Rd6G 和荧光素的混合溶液中可筛分出带正电荷的 Rd6G 使其在内部富集[（a）～（c）]。在相同相对分子质量时，带少量不同电荷的 TRITC-dextran 和 FITC-dextran 混合溶液中[（d）～（f）]，可筛分出带正电荷的 TRITC-dextran，使其在内部富集

3.6 光、磁和超声响应

Tao 等首先报道了光敏感的聚电解质微胶囊。他们将一种光敏性的染料刚果红组装到微胶囊上，得到的微胶囊用可见光照射 2h 可以使微胶囊的囊壁结构发生微小的变化，导致其对大分子的渗透性增加。但是由于可见光难以穿透人体组织，而且照射时间过长，限制了这种微胶囊在体内的应用[49]。

Skirtach 等将染料分子和金属纳米粒子组装到微胶囊壁内。它们可以吸收近红外区的激光，而人体组织对这个波段的激光吸收最少，因此它能最大限度地穿透人体组织。当激光照射到微胶囊上时，染料分子或纳米粒子会吸收能量，产生局部瞬间的高温而破坏囊壁，释放出所包埋物质[50,51]（图 10）。他们进一步将这种微胶囊与癌细胞共培养，并利用激光打破被胞吞入细胞内的微胶囊，实现模型药物的精确控制释放[52]。Caruso 等采用类似的方法实现了物质的远程控制释放[53,54]。这些对近红外区光敏感的微胶囊在体内药物控制释放领域有非常好的应用前景，它允许人们在时间和空间上实现药物的远程控制释放。

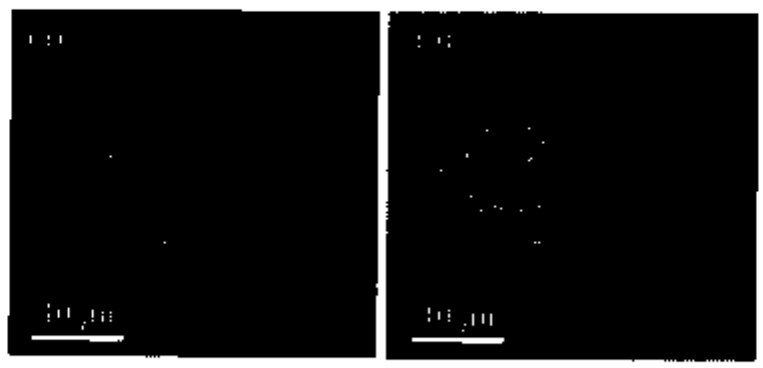


图 10 (a) 内部含有荧光标记的 PSS 的微胶囊，其囊壁中含有金纳米粒子；(b) 远程用功率为 50 mW、波长为 830 nm 的激光照射该胶囊后可破坏胶囊壁，释放出内部的 PSS。插入图为胶囊所对应的透射模式图

Lu 等将磁性纳米微粒组装到微胶囊囊壁中。通过外加交变磁场可以使纳米粒子产生扭动。这种扭动将影响胶囊壁的微结构，增加囊壁对大分子的渗透性(图 11)。这种磁场控制的渗透性的变化也有望用于药物的可控释放。但是，要使渗透性发生变化，必须将这种微胶囊暴露在较强的交变磁场 (1200Oe①, 150 Hz) 下 30 min，才会导致微胶囊周围有 30 ℃的温度上升。这种情况有可能对内部包埋药物和周围组织产生不良影响[55]。

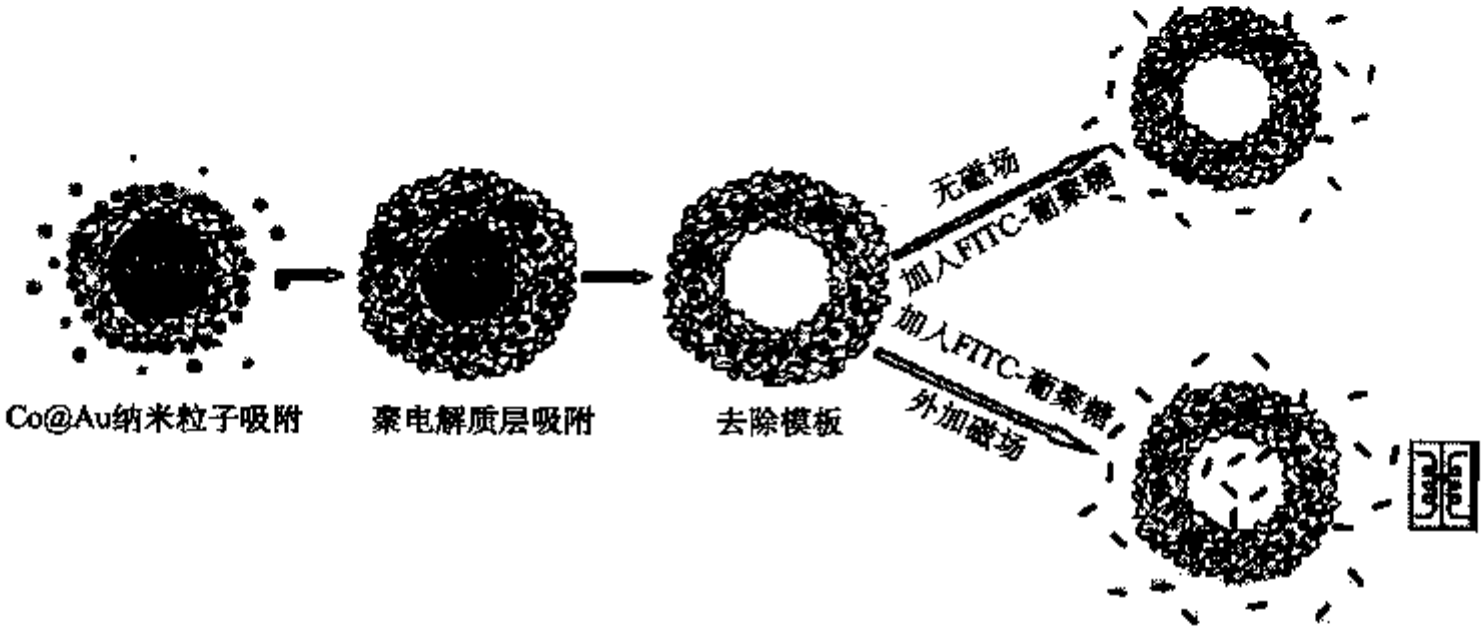


图 11 通过交变磁场改变囊壁中含有磁性纳米微粒的微胶囊渗透性的示意图

Shchukin 等最近报道了利用超声破坏微胶囊囊壁，实现物质释放的方法。含有磁性 Fe_3O_4 纳米粒子的 PAH/PSS 的微胶囊可在 500 W 的功率下，超声5 s 被破坏而释放出被包埋的物质[56]。这些能对远程刺激进行响应的微胶囊将十分有助于微胶囊作为药物控制释放体系在临床上的应用。

① 1Oe=79.5775 A/m，下同。

3.7 酶及其他化学分子响应

除了以上远程控制微胶囊响应性以外，通过分子设计，将对某些酶和化学分子具有特殊响应性的聚合物组装到微胶囊中，在这些分子存在的条件下，微胶囊就会表现出响应性。

Akashi 等采用磺酸化的葡聚糖和壳聚糖层层组装在吸附了 FITC-BSA 的多孔 SiO_2 上，去核后得到了包埋有 BSA 的微胶囊。利用壳聚糖酶可以缓慢降解囊壁，实现包埋药物的缓释（图 12）[57]。De Smedt 等合成了一种带有对葡萄糖敏感的单元的共聚物用于微胶囊的制备，得到的微胶囊可在 5 mg/mL 葡萄糖存在的条件下，在 5 min 之内完全降解[58]。他们进一步采用可水解的高分子作为囊壁材料组装得到微胶囊，这种微胶囊被细胞吞噬后由于囊壁组分被细胞内的酶水解而发生崩解[59]。内部凝胶降解产生的高渗透压可用来崩解微胶囊壁，实现物质释放。De Smedt 等采用甲基丙烯酸羟乙酯/二甲基胺乙基甲基丙烯酸酯交联分子质量为 19 kDa 的葡聚糖，以得到的葡聚糖-甲基丙烯酸羟乙酯-二甲基胺乙基甲基丙烯酸酯水凝胶作为模板，在其上组装 PSS/PAH。在 pH 9 的条件下，葡聚糖主链间的碳酸酯键发生水解，由于降解物葡聚糖不能透过囊壁，因而产生高渗透压而使微胶囊发生崩解[60]。

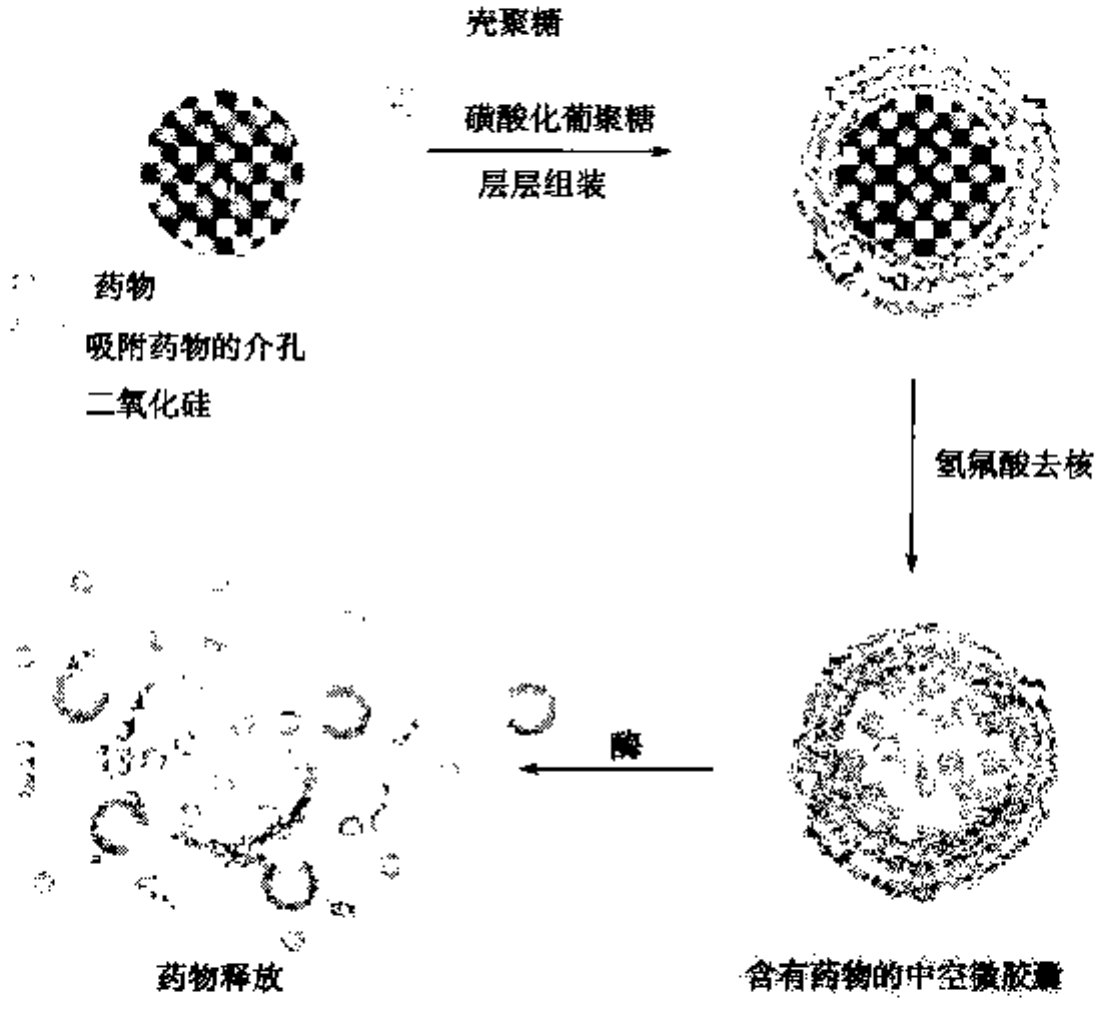


图 12 通过酶降解微胶囊囊壁释放包埋物质的示意图

人们发现，在细胞溶质中与其他部分相比具有更强的还原性，因此具有还原性敏感的微胶囊有望在细胞内受激发而释放出药物。Caruso 等利用巯基修饰的 PMAA 和 PVPON 通过氢键组装得到微胶囊，氧化后生成的二硫键可以使这种微胶囊在生理 pH 条件下保持稳定。加入还原剂后可破坏二硫键，使微胶囊在生理 pH 条件下迅速分解，释放出包埋的物质[61,62]。Vancso 等则制备出了氧化性敏感的微胶囊。他们合成了含有二茂铁重复单元的聚阳离子和聚阴离子，并以这两种聚电解质为原料通过层层组装制备得到了中空微胶囊。二茂铁可以被 $FeCl_3$ 氧化，从而在 PEM 内引入过量的正电荷，电荷之间的排斥作用导致微胶囊的膨胀并伴随着渗透性的增加。这种微胶囊可对浓度为几毫摩［尔］每升的 $FeCl_3$ 溶液做出响应[63]。

4. 结论与展望

基于 LbL 自组装技术的聚电解质中空微胶囊以其结构的易调控性、尺寸与壁厚的均一性及与其他多种功能物质，如生物功能分子、纳米微粒、金属和染料的易整合等特性，在短短 10 年左右的时间里已经得到了飞速发展，在基础研究方面取得了丰硕的成果，在应用开发方面也初露端倪。这是一个与化学、材料科学、生物科学、纳米科学和物理学等高度交叉的研究领域，吸引了不同背景的研究者的高度兴趣，进而引领了一个新兴领域的发展。

药物控制释放是聚电解质微胶囊最具可能性的应用领域之一。目前，能够对外部及内在刺激响应的药物释放体系有着广阔的应用前景，因此已经吸引了众多的研究者的兴趣。通过 LbL 自组装技术制备得到的聚电解质微胶囊由于其在材料和性质方面具有非常广泛的可调控性，为设计和制备多功能性的响应性微胶囊带来了极大的便利。正如本章所回顾和讨论的，研究者已经设计和制备了具有各种响应性的聚电解质微胶囊。

虽然现有的研究结果给我们展示了 LbL 自组装技术在制备响应性聚电解质微胶囊方面的优越性，但由于现有的聚电解质微胶囊对所能响应的刺激要求较高，如需要较大的离子强度、溶剂极性和 pH 变化；而正如文中所讨论的，这些变化在人体内要么不存在，要么只是非常微小，并不能触发现有这些微胶囊响应。从目前的研究现状来看，能对红外光敏感的微胶囊和能在人体内对各种特殊生物分子响应的微胶囊最有可能应用于体内药物释放的研究。这就需要人们更加全面和深入地了解微胶囊在体内的行为，但是到目前为止，关于这方面的研究还非常少，研究也不够深入，有许多未知的东西值得去探索。

从材料设计的角度来说，要制备能对微小刺激信号响应和对各种特殊生物分子响应的微胶囊需要研究者从分子设计入手，首先合成各种精心设计的聚电解质

及其他分子，以实现更加敏感和切合具体应用目标的体系。另外一个重要的方向是对微胶囊的囊壁进行修饰，使其具有靶向和特异性识别的功能。这种识别可以通过简单的正、负电荷的作用，也可以通过专一性更高的生物相互作用，如DNA 序列、抗体与抗原等的作用。

LBL 自组装为中空微胶囊提供了一个强大的技术平台，通过与各个学科的交叉结合必将从目前的以基础研究为主向产业化过渡。目前，层状自组装微胶囊的研究正向各个领域渗透，未来的发展潜力巨大。

参 考 文 献

[1] 梁治齐. 微胶囊技术及其应用. 北京：中国轻工业出版社，1999. 1～3

[2] Brannonpeppas L. ACS Symp Ser, 1993, 520: 42～52

[3] Jung J, Perrut M. J Supercrit Fluids, 2001, 20: 179～219

[4] Schleicher L, Green B K. US Patent, 2730456. 1956

[5] Wasan K M. Drug Dev Ind Pharm, 2001, 27: 267～276

[6] Iler R K. J Colloid Interface Sci, 1966, 21: 569～572

[7] Keller S W, Johnson S A, Brigham E S, Yonemoto E H, Mallouk T E. J Am Chem Soc, 1995, 117: 12879～12880

[8] Decher G. Science, 1997, 277: 1232～1237

[9] Decher G, Hong J D. Makromol Chem Macromol Symp, 1991, 46: 321～327

[10] Decher G, Lehr B, Lowack K, Lvov Y, Schmitt J. Biosensors & Bioelcetronics, 1994, 9: 677～684

[11] Ruths J, Essler F, Decher G, Riegler H. Langmuir, 2000, 16: 8871～8878

[12] Pommersheim R, Schrezenmeir J, Voigt W. Macromol Chem Phys, 1994, 195: 1557～1567

[13] Chen Y T, Somasundaran P. J Am Chem Soc, 1998, 81: 140～144

[14] Sukhorukov G B, Donath E, Lichtenfeld H, Knippel E, Knippel M, Budde A, Möwald H. Colloids Surfaces A, 1998, 137: 253～266

[15] Sukhorukov G B, Donath E, Davis S A, Lichtenfeld H, Caruso F, Popov VI, Möwald H. Polym Adv Tech, 1998, 9: 759～767

[16] Donath E, Sukhorukov G B, Caruso F, Davis S A, Möhwald H. Angew Chem Int Ed, 1998, 37: 2201～2205

[17] Caruso F, Caruso R A, Möhwald H. Science, 1998, 282: 1111～1114

[18] Yoo D, Shiratori S S, Rubner M F. Macromolecules, 1998, 31: 4309～4318

[19] Shiratori S S, Rubner M F. Macromolecules, 2000, 33: 4213～4219

[20] Mendelsohn J D, Barrett C J, Chan V V, Pal A J, Mayes A M, Rubner M F. Langmuir, 2000, 16: 5017～5023

[21] Antipov A A, Sukhorukov G B, Leporatti S, Radtchenko I L, Donath E, Möhwald H. Colloids Surf A, 2002, 198, 535～541

[22] Sukhorukov, G B, Antipov A A, Viogt A, Donath E, Möhwald H. Macromol Rapid Comm, 2001, 22: 44～46

[23] Gao C Y, Möhwald H, Shen J C. Adv Mater, 2003, 15, 930～933

[24] Mauser T, Déjugnat C, Sukhorukov G B. Macromol Rapid Comm, 2004, 25, 1781～1785

[25] Tong W J, Gao C Y, Möhwald H. Macromolecules, 2006, 39: 335～340
[26] An Z H, Möhwald H, Li J B. Biomacromolecules, 2006, 7: 580～585
[27] Dubas S T, Schlenoff J B. Macromolecules, 2001, 34: 3736～3740
[28] Harris J J, Stair J L, Bruening M L. Chem Mater, 2000, 12: 1941～1946
[29] Harris J J, Bruening M L. Langmuir, 2000, 16: 2006～2013
[30] Farhat T R, Schlenoff J B. Langmuir, 2001, 17: 1184～1192
[31] Steitz R, Leiner V, Siebrecht R, von Klitzing R. Colloids Surf A, 2000, 163: 63～70
[32] Fery A, Schöler B, Cassagneau T, Caruso F. Langmuir, 2001, 17: 3779～3783
[33] Ibarz G, Dähne L, Donath E, Möhwald H. Adv Mater, 2001, 13: 1324～1327
[34] Georgieva R, Moya S, Hin M, Mitlöhner R, Donath E, Kiesewetter H, Möhwald H, Bäumler H. Biomacromolecules, 2002, 3: 517～524
[35] Krasemann L, Tieke B. J Membrane Sci, 1998, 150: 23～30
[36] Dong W F, Liu S Q, Wan L, Mao G Z, Kurth D G, Möhwald H. Chem Mater, 2005, 17: 4992～4999
[37] Lvov Y, Antipov A A, Mamedov A, Möhwald H, Sukhorukov G B. Nano Lett, 2001, 1: 125～128
[38] Kim B S, Lebedeva O V, Koynov K, Gong H F, Glasser G, Lieberwith I, Vinogradova O I. Macromolecules, 2005, 38: 5214～5222
[39] Leporatti S, Gao C, Viogt A, Donath E, Möhwald H. Eur Phys J E, 2001, 5: 13～20
[40] Gao C Y, Leporatti S, Moya S, Donath E, Möhwald H. Chem Eur J, 2003, 9: 915～920
[41] Kohler K, Shchukin D G, Möhwald H, Sukhorukov G B. J Phys Chem B, 2005, 109: 18250～18259
[42] Kohler K, Möhwald H, Sukhorukov G B. J Phys Chem B, 2006, 110: 24002～24010
[43] Glinel K, Sukhorukov G B, Möhwald H, Khrenov V, Tauer K, Macromol Chem Phys, 2003, 204: 1784～1790
[44] Dähne L, Leporatti S, Donath E, Möhwald H. J Am Chem Soc, 2001, 123: 5431～5436
[45] Berth G, Voigt A, Dautzenberg H, Donath E, Möhwald H. Biomacromolecules, 2002, 3: 579～590
[46] Gao C Y, Donath E, Möhwald H, Shen J C. Angew Chem Inter Ed, 2002, 41: 3789～3793
[47] Tong W J, Dong W F, Gao C Y, Möhwald H. J Phys Chem B, 2005, 109: 13159～13165
[48] Tong W J, Song H Q, Gao C Y, Möhwald H. J Phys Chem B, 2006, 110: 12905～12909
[49] Tao X, Li J B, Möhwald H. Chem Eur J, 2004, 10: 3397～3403
[50] Skirtach A G, Dejugnat C, Braun D, Susha A S, Rogach A L, Parak W J, Möhwald H, Sukhorukov GB. Nano Lett, 2005, 5: 1371～1377
[51] Skirtach A G, Antipov A A, Shchukin D G, Sukhorukov G B. Langmuir, 2004, 20: 6988～6992
[52] Skirtach A G, Javier A M, Kreft O, Kohler K, Alberola A P, Möhwald H, Parak W J, Sukhorukov G B. Angew Chem Int Ed, 2006, 45: 4612～4617
[53] Radt B, Smith T A, Caruso F. Adv Mater, 2004, 16: 2184～2189
[54] Angelatos A S, Radt B, Caruso F. J Phys Chem B, 2005, 109: 3071～3076
[55] Lu Z H, Prouty M D, Guo Z H, Golub V O, Kumar C, Lvov Y M. Langmuir, 2005, 21: 2042～2050
[56] Shchukin D G, Gorin D A, Möhwald H. Langmuir, 2006, 22: 7400～7404
[57] Itoh Y, Matsusaki M, Kida T, Akashi M. Biomacromolecules, 2006, 7: 2715～2718

[58] De Geest B G, Jonas A M, Demeester J, De Smedt S C. Langmuir, 2006, 22: 5070～5074

[59] De Geest B, Vandenbroucke R E, Guenther A M, Sukhorukov G B, Hennink W E, Sanders N N, Joseph Demeester J, De Smedt S C. Adv Mater, 2006, 18: 1005～1009

[60] De Geest B G, Déjugnat C, Sukhorukov G B, Braeckmans K, De Smedt S C, Demeester J. Adv Mater, 2005, 17: 2357～2361

[61] Zelikin A N, Li Q, Caruso F. Angew Chem Int Ed, 2006, 45: 7743～7745

[62] Zelikin A N, Quinn J F, Caruso F. Biomacromolecules, 2006, 7: 27～30

[63] Ma Y J, Dong W F, Hempenius M A, Möhwald H, Vancso G J. Nat Mater, 2006, 5: 724～729

仿细胞膜结构聚合物的研究进展

宫永宽

（西北大学化学系　合成与天然功能分子化学教育部重点实验室　西安　710069）

磷酰胆碱（又称磷酸胆碱，phosphorylcholine，PC）基团是组成细胞膜基本单元卵磷脂等的亲水端基，是细胞外层膜中的最外层基团［图 1（a）］。Nakabayashi 和 Chapman 研究组分别较早提出了仿细胞膜结构的概念，Nakabayashi 等设计合成了含 PC 基团的甲基丙烯酸酰氧基乙基磷酰胆碱（2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine，MPC），并将其与含憎水基团的丙烯酸酯类单体共聚得到具有亲水、亲油双亲性能的共聚物[1~3]。由于这种双亲性共聚物可以形成与细胞外层膜结构类似的界面［图 1(c)］，所以被称为仿细胞膜结构聚合物。通常情况下，仿细胞膜结构聚合物为降低其表面能，憎水基团向空气相取向形成憎水表面。与水接触时，表面上的憎水基团向内取向反转；同时，原来位于憎水表面下的亲水基团则向表面迁移取向，得到类似于细胞外层膜结构的界面[4~7]。大量研究结果表明，用仿细胞膜结构聚合物修饰生物材料表面，可获得良好的血液相容性和组织相容性[8~19]，已经成为生物材料改性研究与开发的热点课题。

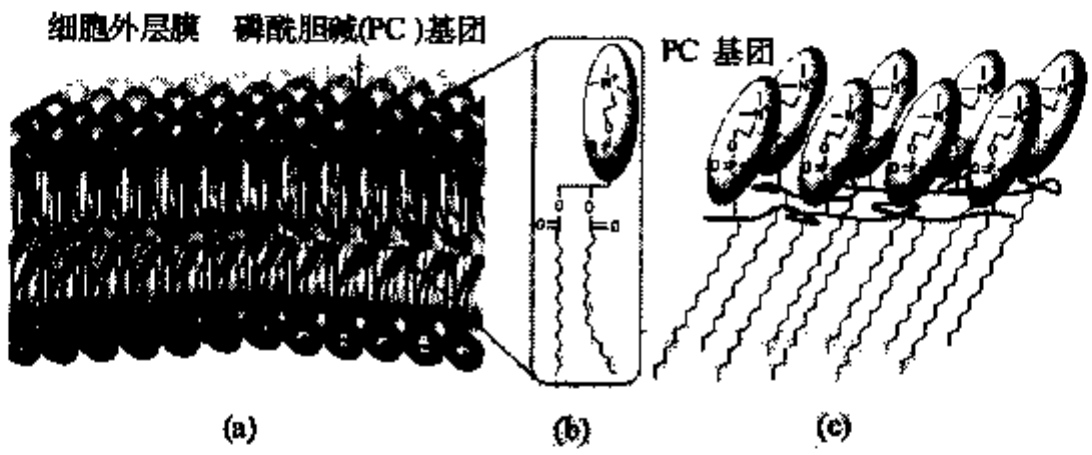


图 1　细胞双层膜结构及仿细胞膜聚合物结构示意图

（a）细胞双层膜；（b）卵磷脂分子；（c）仿细胞膜聚合物

近十余年来，有关 MPC 在材料表面的接枝聚合、与其他单体形成共聚物用于生物相容性材料的研究报道越来越多，其中，最具代表性的是 MPC 与甲基丙烯酸酯类的共聚物[3,8,20~26]。含磷酰胆碱基团聚合物的成膜性能与其结构组成密切相关。随着甲基丙烯酸酯组分含量的增加和甲基丙烯酸酯中烷基链的增长，共

聚物的水溶性逐渐变差，可得到了不溶于水的双亲性仿细胞膜结构聚合物。将这类共聚物用适当的有机溶剂溶解，涂覆于生物材料表面可显著提高被修饰材料的血液相容性[8,16,17,27~29]。另外，含磷酰胆碱亲水基团及烷基憎水基团的双亲性聚合物被用来作为细胞培养基，显示出其良好的组织相容性[30,31]。与 MPC 类似，丙烯酰氧基乙基磷酰胆碱（2-acryloyloxyethyl phosphorylcholine，APC）也可用于合成仿细胞膜结构聚合物[32]。

仿细胞膜结构聚合物也可以由含活性侧基的共聚物接枝磷酰胆碱基团来获得。Winnik 等将 *N*-异丙基丙烯酰胺与含十八烷基及活性氨基的丙烯酰胺三元共聚物与含醛基的磷酰胆碱分子反应，经硼氢化钠还原得到稳定的含磷酰胆碱的聚丙烯酰胺类双亲性聚合物[33]。这类仿细胞膜结构聚合物具有与聚丙烯酸类仿细胞膜结构聚合物同样良好的组织相容性[30,31]。

基于其优异的生物相容性，仿细胞膜结构聚合物在许多领域逐步显示出其独特的作用和应用价值。利用高相对分子质量的聚乙烯制造的人造关节已经推广应用，但在长期使用过程中其耐磨性及生物相容性仍然存在严重问题。用 MPC 对 PE 表面进行改性或以 MPC 聚合物与 PE 形成高分子合金，可显著提高其表面的耐磨性及生物相容性[34]。硅树脂隐形眼镜表面容易被污染，经常需要进行清洗。镜片表面引入磷酰胆碱基团后，亲水性及抗污性能得到明显且持久的提高[35]。利用仿细胞膜结构聚合物修饰表面良好的血液相容性，可研制无须抗凝血剂的血液透析仪[8,36,37]。在分离介质表面键合含磷酰胆碱基团的聚合物，可达到在亲水色谱中分离肽类化合物的目的[38]。Miyamoto 等[39]将木瓜蛋白酶接枝在含磷酰胆碱基团聚合物的末端羧基上，其活性在 4 周后仍未降低，因而仿细胞膜结构聚合物可用于保持酶的活性。仿细胞膜结构聚合物容易形成较稳定的胶束，能对疏水性药物进行有效的包埋与释放，所制备的载药纳米粒子能进入肿瘤细胞内部，为新型纳米药物传输体系的研究提供了新的选择[40,41]。

将仿细胞膜结构聚合物涂覆于生物材料表面是改善材料生物相容性的一种简便方法。表面物理吸附修饰层在体内的稳定性、与被修饰材料之间结合的紧密程度等是物理吸附修饰方法应用的前提。Lewis 等[42]研究了不同方法下合成 MPC-*co*-LMA（甲基丙烯酸十二烷基酯）的条件、动力学及产物溶解性、血液相容性等。Ishihara 等[27]对涂层在不同溶剂中的溶解现象及表面磷/碳元素比例进行了测定，发现 MPC 均聚物涂层的水溶性较强，MPC 与憎水单体共聚物涂层的水溶性显著降低。Lewis 等对一种磷酰胆碱聚合物涂层修饰的冠状支架在植入体内 6 个月做对比分析，发现植入前、后膜层的剥离强度及厚度没有明显变化[43]。然而，以物理吸附方式结合在移植器件表面的仿细胞膜结构聚合物涂层，在体内复杂环境中发生溶解、脱落或分解的可能性不能被排除。为了增强仿细胞膜结构聚合物涂层的稳定性，Lewis 等[44,45]和 Xu 等[46]分别研究了含有三甲氧基硅可交

联基团的仿细胞膜结构聚合物。研究发现，涂层中共聚物链之间遇水发生交联作用，聚合物链上三甲氧基硅也可与材料表面的活性基团形成共价键，使其稳定性显著提高。

表面接枝磷酰胆碱聚合物是获得稳定的仿细胞膜结构表面的一种有效方法。南京大学的 Lin 等[47]、日本的 Ishihara 等[48]分别用表面聚合法将磷酰胆碱接枝到材料表面，使所修饰材料与血液的相容性明显提高。Feng 等[49]用原子转移自由基聚合方法将 MPC 接枝到自组装层含有引发剂的硅晶片表面。Morimoto 等[50]在聚氨酯膜表面交联聚合 MPC，形成纳米尺寸的表面修饰区域，表现出良好的抗血小板黏附性能，这种修饰可用于弹性高分子生物材料。Xu 等[51]将甲基丙烯酸 *N*，*N*-二甲基氨乙基酯（*N*，*N*-dimethylaminoethyl methacrylate）通过光诱导引发接枝聚合于聚丙烯膜表面，然后接枝 2-烷氧基-2-氧代-1，3，2-二氧磷杂环戊烷（2-alkyloxy-2-oxo-1，3，2-dioxaphospholanes）获得具有不同疏水链的含磷酰胆碱聚合物修饰表面。Liu 等通过光诱导引发接枝共聚方法将磷酰胆碱基团连接到聚乙烯膜表面，研究了连接链长度对磷酰胆碱修饰表面血液相容性的影响[52]。

生物材料的表面接枝还可通过偶联的方法将一种聚合物接枝到另一种聚合物的表面来实现。Sugiyama 等将 MPC 与甲基丙烯酸甲酯的共聚物接枝到醚-氨基甲酸酯共聚物表面[53]。Iwasaki 等将磷酰胆碱聚合物接枝固定到具有乙烯基二甲基硅烷自组装单分子层的钛/氧化钛表面，使白蛋白的吸附量显著降低[54]。

关于生物材料生物相容性的机理，目前还没有完全了解清楚[55]。在仿细胞膜结构表面改性研究方面，随着生物相容性事例的增加，各种机理相继被提出。Lewis 等认为，涂层在水合状态下仿细胞膜结构表面的重新排列能力及 PC 基团的运动性能对生物相容性有重要贡献[56]。Ishihara 提出的生物相容性理论认为，含磷酰胆碱聚合物表面结合的大量水，有效地抑制了由疏水作用诱导所致的蛋白质吸附；基于蛋白质吸附的细胞黏附作用也大大降低[57]。国内学者林思聪提出了“维持正常构象”假说，作为抗凝血生物材料，其表面的分子结构应能维持与其相接触的血蛋白/血细胞的正常构象[58]。Thull 认为，生物相容性在很大程度上由材料的电子结构决定。如果材料界面的电场强度足够大，表面电荷就可控制生物大分子的吸附/构象状态及其在免疫体系中的反应性能[59]。无论是哪一种理论，均不否认仿细胞外层膜结构表面具有良好生物相容性的事实。

仿细胞膜结构聚合物涂层的表面结构对改性效果有直接影响。双亲聚合物涂层表面通常为憎水性，即亲水基团被包埋在憎水基团形成的表面之下。在长期储存或条件发生剧烈变化的过程中，表层中的亲水基团在链段运动作用带动下可能向深层迁移[60]，使得涂层与水接触时不能完全转变成亲水基团表面取向的仿细胞膜结构界面。这种现象将对仿细胞膜结构聚合物的应用产生不利影响。因此如

何调控生物材料表面的化学组成及结构将是研究生物材料与生物组织相互作用、获得良好生物相容性的关键所在[61]。

在功能仿生方面，随着相关学科的发展，仿细胞膜结构聚合物形成的仿细胞膜表/界面可以被附加更多的细胞膜功能，如选择性物质运输、细胞识别等，逐步达到完全消除生物材料表面与组织的非特异性相互作用，获得最佳的生物相容性和应用效果。

参 考 文 献

[1] Kadoma Y, Nakabayashi N, Masuhara E, Yamauchi J. Kobunshi Ronbushu, 1978, 35: 423～427

[2] Hayward J A, Chapman D. Biomaterials, 1984, 5 (3): 135～142

[3] Ishihara K, Ueda T, Nakabayashi N. Polym J, 1990, 22 (5): 355～360

[4] Tretinnikov O N, Ikada Y. Langmuir, 1994, 10: 1606～1614

[5] Nederberg F, Bowden T, Nilsson B, Hong J, Hilborn J. J Am Chem Soc, 2004, 126: 15350～15351

[6] Faibish R S, Yoshida W, Cohen Y. J Colloid Interface Sci, 2002, 256: 341～350

[7] Gong Y K, Nakanishi F, Abe K. Mol Cryst Liq Cryst Sci Technol: Sect A, 1999, 327: 123～126

[8] Nakabayashi N, Williams D F. Biomaterials, 2003, 24: 2431～2435

[9] Ishihara K. Sci Technol Adv Mater, 2000, 1 (3): 131～138

[10] Morimoto N, Iwasaki Y, Nakabayashi N, Ishihara K. Biomaterials, 2002, 23: 4881～4887

[11] Iwasaki Y, Nakabayashi N, Ishihara K. J Biomed Mater Res, 2001, 57, 72～78

[12] Hasegawa T, Iwasaki Y, Ishihara K. J Biomed Mater Res, 2002, 63: 333～341

[13] Campbell E J, O'Byrne V, Straford P W, Quirk I, Vick T, Wiles M C, Yianni Y P. Am Soc Artif Intern Organ J, 1994, 40: M853～M857

[14] Ishihara K, Hasegawa T, Watanabe J, Iwasaki Y. Artif Organs, 2002, 26: 1014～1019

[15] Tegoulia V A, Cooper S L. J Biomed Mater Res, 2000, 50: 291～301

[16] Lewis A L. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2000, 18, 261～275

[17] Iwasaki Y, Kurita K, Ishihara K, Nakabayashi N. J Biomater Sci Polymer Edn, 1996, 8 (2): 151～163

[18] Iwasaki Y, Ishihara K, Nakabayashi N, Khang G, Jeon J H, Lee J W, Lee H B. J Biomater Sci Polymer Edn, 1998, 9 (8): 801～816

[19] Kim H K, Kim K, Byun Y. Biomaterials, 2005, 26 (17): 3435～3444

[20] Zhang Z, Chen S F, Chang Y, Jiang S Y. J Phys Chem B, 2006, 110: 10799～10804

[21] Feng W, Brash J L, Zhu S P. Biomaterials, 2006, 27: 847～855

[22] Zhang Z Q, Cao X C, Zhao X B, Withers S B, Holt C M, Lewis A L, Lu J R. Biomacromolecules, 2006, 7: 817～828

[23] Sibarani J, Takai M, Ishihara K. Colloids Surf B: Biointerf, 2007, 54: 88～93

[24] Watanabe J, Ishihara K. Biomacromolecules, 2005, 6: 1797～1802

[25] Murphy E F, Lu J R, Brewer J, Russell J, Penfold J. Langmuir, 1999, 15: 1313～1322

[26] Ye S H, Watanabe J, Takai M, Iwasaki Y, Ishihara K. Biomaterials, 2006, 27: 1955～1962

[27] Ishihara K, Hanyuda H, Nakabayashi N. Biomaterials, 1995, 16 (11): 873～879

[28] Ishihara K, Iwasaki Y, Nojiri C. J Conges Heart Circul Support, 2001, 1 (4): 265～270

[29] Ishihara K, Iwasaki Y, Nakabayashi N. Mater Sci Eng, 1998, C6: 253～259
[30] Gong Y K, Lao L, Petit A, Zukor D J, Huk O L, Antoniou J, Winnik F M, Mwale F. J Biomed Mater Res, 2005, 72A: 1～9
[31] Watanabe J, Eriguchi T, Ishihara K. Biomacromolecules, 2002, 3: 1375～1383
[32] Ruiz L, Hilborn J G, Léonard D, Mathieu H J. Biomaterials, 1998, 19: 987～998
[33] Miyazawa K, Winnik F M. Macromolecules, 2002, 35: 2440～2444
[34] Moro T. Baiomateriaru, 2006, 23 (4): 296～302
[35] Yao K, Huang X D, Huang X J, Xu Z K. Journal of Biomedical Materials Research, Part A, 2006, 78A (4): 684～692
[36] Ye S H, Watanabe J, Iwasaki Y, Ishihara K. Journal of Membrane Science, 2002, 210 (2): 411～421
[37] Iwasaki Y, Nakabayashi N, Ishihara K. Advances in Science and Technology, 2003, 41: 161～170
[38] Jiang W, Fischer G, Girmay Y, Irgum K. Journal of Chromatography, A, 2006, 1127 (1～2): 82～91
[39] Miyamoto D, Watanabe J, Ishihara K. Biomaterials, 2004, 25 (1): 71～76
[40] Xu J P, Ji J, Chen W D, Shen J C. Journal of Controlled Release, 2006, 107 (3): 502～512
[41] Ma Y h, Tang Y Q, Billingham N C, Armes S P, Lewis A L, Lloyd A W, Salvage J P. Macromolecules, 2003, 36 (10): 3475～3484
[42] Lewis A L, Hughes P D, Kirkwood L C et al. Biomaterials, 2000, 21: 1847～1859
[43] Lewis A L, Tolhurst L A, Stratford P W. Biomaterials, 2002, 23: 1697～1706
[44] Lewis A L, Cumming Z L, Goreish H H et al. Biomaterials, 2001, 22: 99～111
[45] Lewis A L, Berwick J, Davies M C et al. Biomaterials, 2004, 25: 3099～3108
[46] Xu J P, Ji J, Chen W D, Fan D Z, Sun Y F, Shen J C. European Polymer Journal, 2004, 40: 291～298.
[47] Xu J M, Yuan Y L, Shan B, Shen J, Lin S C. Colloids Surf B: Biointerfaces, 2003, 30 (3): 215～223
[48] Ishihara K, Iwasaki Y, Ebihara S, Shindo Y, Nakabayashi N. Colloids Surf B: Biointerfaces, 2000, 18 (3～4): 325～335
[49] Feng W, Brash J, Zhu S P. J Polym Sci Part A-Polymer Chemistry, 2004, 42 (12): 2931～2942
[50] Morimoto N, Watanabe A, Iwasaki Y, Akiyoshi K, Ishihara K. Biomaterials, 25 (23): 5353～5361
[51] Xu Z K, Dai Q W, Wu J, Huang X J, Yang Q. Langmuir, 2004, 20 (4): 1481～1488
[52] Liu J H, Jen H L, Chung Y C. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 74 (12): 2947～2954
[53] Sugiyama K, Fukuchi M, Kishida A, Akashi M, Kadoma Y. Kobunshi Ronbunshu, 1996, 53 (1): 48～56
[54] Iwasaki Y, Saito N. Colloids and Surfaces B-Biointerfaces, 2003, 32 (1): 77～84
[55] Blanka R. Composites Part B, 2007, 38: 386～397
[56] Parker A P, Reynolds P A, Lewis A L, Kirkwood L, Hughes L G. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2005, 46: 204～217
[57] Watanabe J, Nederberg F, Atthoff B, Bowden T, Hilborn J, Ishihara K. Materials Science and Engineering, 2007, C27: 227～231
[58] 林思聪. 高分子通报, 1998, (1): 1～10

[59] Thull R. Biomolecular Engineering, 2002, 19: 43～50

[60] Yang S, Zhang S P, Winnik F M, Mwale F, Gong Y K. J Biomed Mater Res A, 2008, 84A (3): 837～841.

[61] Gong M, Yang S, Ma J M, Zhang S Z, Winnik F M, Gong Y K. Applied Surface Science, 2008, doi: 10.1016/j.apsusc.2008.06.148

核酸大分子的单分子行为：力学性质及分子图像

崔树勋

（四川大学高分子研究所　高分子材料工程国家重点实验室　成都　610065）

生命是大自然创造出来的最神奇美妙、最精密复杂的物质。自诞生之初，生命已经历了几十亿年的演进而显得过于复杂，以至于长期以来人们在研究生命时往往感觉无从入手。随着蛋白质、多糖与核酸等生物大分子被陆续发现，人们逐步认识到细胞的各种功能和行为均可以分解为各个生物大分子及其组装体的功能和行为。因此，研究生物大分子的单分子行为就成为探究生命现象的一条必由之路，并得到了越来越多的关注。

若将生命体比作设计精良、运行精确的机器，那么每个生物大分子可看成是其中的一个个机械零件。任何生命活动，包括生命体的运动以及所有的新陈代谢过程，均会涉及力的产生、物质搬运等机械过程，而这些机械过程主要是由生物大分子完成的。各种生物大分子的单分子力学行为构建了生命体的机械运动规律，其相应的知识范畴在理解生命的“自下而上”（bottom-up）的策略之中构成了至关重要的一环。因此，相关的研究具有十分重大的科学意义，不仅能为理解生命现象打下坚实的研究基础，还能为纳米机械的设计、制造提供理论指导。

自分子学说建立以来，科学家已提出和发展了各种分子模型，并结合各种实验数据进行理论计算，对分子的形貌有了越来越清楚的认识。然而，由于单个分子的尺度很小，无法利用通常的光学显微镜或电子显微镜观察到单分子的形貌和图案，因此各种分子模型从严格意义上说仍属于假说。显然，若能通过实验直接获取单分子的图案，将能检验各种分子模型的正确性，并引发一系列具有划时代意义的科学进步。

近 20 年来，单分子实验技术的迅速发展为生物大分子的单分子力学研究开辟了广阔的空间。科学家已利用光学镊子、磁性微球，特别是原子力显微镜（AFM）等实验手段，研究了在单分子水平上各种生物大分子的力学行为，包括分子链弹性、分子间相互作用、外力诱导的蛋白质解折叠过程等，得到了许多用传统实验方法无法获取的实验结果，对多个学科的发展做出重要贡献[1]。早在 20 世纪 60 年代，Flory 就提出了单个大分子的弹性理论[2]，然而由于受当时实验手段的限制，该理论并没有得到严格的实验验证。对生物大分子单分子弹性的研究，为验证其弹性理论提供了重要的实验数据。除此之外，还通过扫描隧道显

微镜（STM）和 AFM 直接观测了生物大分子的单分子图像，并能对单个蛋白质的动态变化做出准实时记录。这些进展大大丰富了生物学的研究内容，深化和拓展了人们在生物大分子方面的认识。本章以核酸大分子为例，探讨以力学性质及单分子图像为主的生物大分子单分子行为。

1. 脱氧核糖核酸（DNA）的单分子力学性质

Bustamante 等首先利用磁性珠技术测定了单个双链 DNA 分子的拉伸弹性性质，并试图通过自由连接链模型［FJC，式(1)］对其力-拉伸曲线进行理论拟合[3]。

$$R(F) = \{\coth[(F \cdot l_k)/(k_B \cdot T)] - (k_B \cdot T)/(F \cdot l_k)\} \cdot L \qquad (1)$$

式中，R 为链的末端距（即链的拉伸长度），它是施加在链端的外力 F 的函数；l_k 为 Kuhn 链段长度；k_B 为 Boltzmann 常量；T 为热力学温度；L 为链的完全伸展长度。在此公式中，只有 L 和 l_k 是自由参数。具有不同 L 的同类分子在同样的实验条件下具有一致的 l_k，力-拉伸曲线拟合可看作是用渐进法求 l_k 近似解的过程。由于 FJC 模型假定每个 Kuhn 链段不可伸长，这可能与实际情况不符，所以导致拟合效果并不理想。

其后，他们利用蠕虫链模型［WLC，式(2)］对双链 DNA 的力-拉伸曲线重新进行拟合[4]：

$$F\frac{l_p}{k_B T} = \frac{R(F)}{L} + \frac{1}{4[1-R(F)/L]^2} - \frac{1}{4} \qquad (2)$$

式中，l_p 为链的持续长度，与 FJC 模型中的 l_k 相近，二者均表示链的刚性。WLC 模型中的力-曲线的拟合可看成是用渐进法求 l_p 近似解的过程。拟合结果指出，双链 DNA 的 l_p 约为 50 nm，这大约相当于 150 个碱基对的长度，表明双链 DNA 的刚性非常大。由于 WLC 模型较适合描述刚性链的行为，在拟合双链 DNA 时获得了较好的结果。

磁性珠技术的测试范围较小（0.01～50 pN），因此 Bustamante 等利用具有更大测试范围（0.1～100 pN）的光学镊子技术重新研究了双链 DNA 的拉伸弹性[5]，发现在外力增长到约 65 pN 时，双链 DNA 会经历一个结构转变，被认为是双链 DNA 的螺旋发生了一定的松弛，其特征是链长有大约 70%的增长但所需外力保持不变。转变完成之后，所需外力又会随着拉伸而增大。由于该转变是在 B-DNA 和 Stretched-DNA 之间发生，后来被称为 B-S 转变。他们还发现，当外力控制在小于等于约 65 pN 时，即 B-S 转变尚未完成时，该转变是可逆的，当外力减小时其结构可以迅速恢复至 B-DNA 状态。将双链 DNA 在 20%甲醛中变性为单链 DNA，并得到了单链 DNA 的力-拉伸曲线。他们利用改进的 FJC 模型

[M-FJC，式（3）] 较好地拟合了实验力曲线，并得到单链 DNA 的弹性模量为 800 pN，Kuhn 链段长度为 1.5 nm。然而，该模型并不能很好地拟合在低离子强度条件下获得的数据，他们推测可能是由于 DNA 链上的电荷互斥作用引起的。

$$R(F) = \{\coth[(F \cdot l_k)/(k_B \cdot T)] - (k_B \cdot T)/(F \cdot l_k)\}(L + L \cdot F/K_0) \quad (3)$$

式中，K_0 为弹性模量，表示链可在外力作用下引起完全伸展长度的增长。对于宏观材料，弹性模量的量纲是力/截面积。但对于给定种类的大分子单链而言，其截面积（即链的粗细）是一定的，在这里完全可以忽略。因此，大分子单链的弹性模量的量纲简化为力。

值得指出的是，DNA 分子中每个碱基的长度为 0.59 nm[5]，这个长度与通过拟合得到的 Kuhn 链段长度（1.5 nm）没有显而易见的关联。也就是说，M-FJC 模型仍然是一种经验模型，与大分子真实的一级结构无法建立联系。大分子科学的发展迫切需要一种更理想的理论模型。

随着 AFM 技术的不断发展，Gaub 等开发了基于 AFM 的单分子力谱功能[6,7]，并报道了 DNA 的单分子力学研究[8,9]。由于 AFM 的力学测试范围更广（1～10 000 pN），在更高外力的拉伸下，他们很快发现了 DNA 的新性质，如图 1 所示。

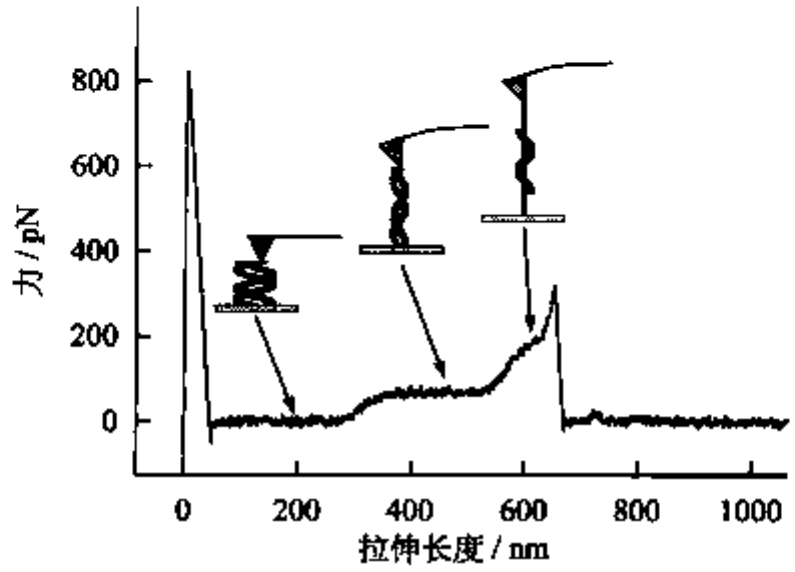


图 1　双链 DNA 的 AFM 拉伸力曲线

在 65 pN 处发生 B-S 转变，随后在约 150 pN 处发生外力诱导的“熔融”

在 B-S 转变之后，如果继续拉伸，双链 DNA 的结构将在约 150 pN 处发生进一步的转变，其双链结构逐步被外力劈裂成两条单链，即 DNA 发生了外力诱导的“熔融”。该转变所需的外力具有拉伸速率依赖性，拉伸速率越大，转变力越高，表明这一“熔融”转变是一个非平衡态过程。在完全“熔融”之前，回缩力曲线与拉伸力曲线基本上可以重合，可判断 DNA 在回缩时发生了“退火”，使其双螺旋结构得以恢复。在完全“熔融”之后，回缩力曲线可归属为单链

DNA 的弹性性质，而且与拉伸力曲线不能重合。通过研究 poly（dA-dT）和 poly（dC-dG)的单分子力谱，Gaub 等发现，poly（dA-dT）没有“熔融”现象发生，他们推测 A-T 之间的结合力要比 C-G 之间的弱。外力诱导的“熔融”发生后，这种特殊序列的 DNA 在外力减小时会在部分区域形成“发卡”结构。对此结构进行拉伸，他们直接探测到 C-G 之间的结合力为 20 pN，而 A-T 之间的结合力只有 9 pN。这一结果从分子结构的角度分析是合理的，因为 C-G 之间是三重氢键，而 A-T 之间是二重氢键。通过对同一 DNA 的往复拉伸，还获得其两条互补单链的复合速率为 6.5～16 kb/s。这一单分子实验结果比传统宏观实验的结果要大一些，这是因为在传统宏观实验中观测到的是系统的平均值，并且影响最终结果的因素更为复杂[9]。因此，单分子实验可用于修正传统方法获得的实验结果。

通过往复拉伸，还获得了单链 DNA 的弹性性质。然而，他们发现，利用 M-FJC 模型及文献提供的拟合参数只能在小于 100 pN 时有效，而在较高的力值范围内不适用。这一事实清楚地表明，用 M-FJC 模型拟合实验力曲线有很大的局限性。

最近，Hugel 等利用“从头算”（*ab-initio* quantum mechanics）方法得到了单链 DNA 在真空中的单分子弹性，由于采用了更为合理的力场方法，该结果被认为有很高的精确度[10]。然而在进行实验验证之前，这一结果尚属假说。由于水是复杂的溶剂，水分子与单链 DNA 的相互作用会使体系变得较为复杂，而典型的有机溶剂则比较简单，它们与其他分子之间主要是范德华相互作用，而该作用是最弱的分子间相互作用。因此，可以认为有机溶剂对 DNA 的固有力学性质影响很小。崔树勋等选择了一种不会产生分子内二级结构的寡聚单链 DNA，并在有机溶剂中获得其单分子力曲线[11]。利用自由旋转链模型 [FRC，式(4)]，并结合“从头算”的计算结果，发现实验力曲线的全部区间均可被完美地拟合，如图 2 所示。这表明在有机溶剂中获得的单分子力学性质非常接近其在真空中的固有性质。

$$R(F)/L_0 = L[F]/L_0 \cdot [1 - k_B T/(2bF)] \tag{4}$$

式中，b 为单链 DNA 的自由旋转链段长度；L_0 为链在不受外力时的完全伸展长度；$L[F]$ 为链实际的完全伸展长度，它会随外力发生变化，二者之间的联系即为链的固有弹性。“从头算”给出的结果表明，单链 DNA 的固有弹性是非线性的。由于长期以来没有考虑非线性因素，此前对单链 DNA 的拟合均没有取得成功。

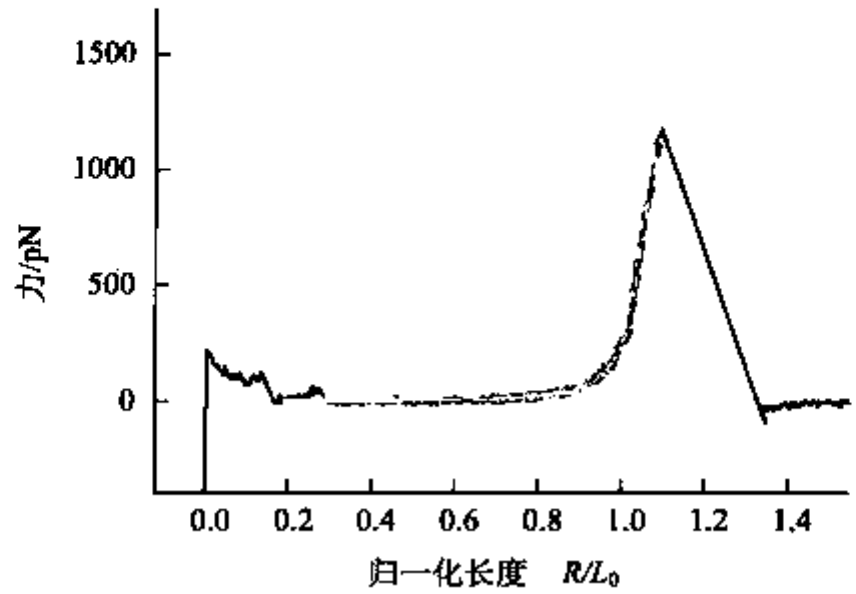


图 2 单链 DNA 在有机溶剂中的“纯”弹性拉伸（实线）与 FRC 拟合曲线（虚线）

拟合结果还指出，$b=0.59/2$ nm。考虑到核糖和磷酸根的刚性较大，可认为其内部基本上不可自由旋转，这两个基团可以分别构成自由旋转链段。若将 DNA 的一个重复单元分为核糖和磷酸根两个部分，则每个部分的长度就应该等效于 0.59/2 nm。这一研究结果表明，“从头算”的计算结果非常准确，而且 FRC 模型非常适用于描述单链 DNA 的力学性质。这是第一个可与真实分子结构建立紧密联系的高分子链的物理模型。

将有机溶剂中的实验数据与水中的实验数据相比较，还可估算出单链 DNA 与水分子之间的相互作用强度为 0.58 k_BT 每重复单元，这一数值在所有氢键体系中接近于其强度下限。据此，还提出了一个大胆的假设：水分子对 DNA 的弱干扰是其可以形成双链结构的前提。若水分子与 DNA 有强的相互作用，互补 DNA 之间的结合力就没有优势，从而会受到很大干扰，甚至不能形成双链结构。

我们相信，这一可靠的单链 DNA 的固有力学性质将为双链 DNA 的研究提供坚实的基础，并将作为生物科学和材料科学的重要基本数据，有望用于纳米器件的理性设计。

2. 核糖核酸（RNA）的单分子力学性质

与 DNA 相比，RNA 中的糖环上多了一个羟基，这个结构上的微小区别导致其很多性质与 DNA 均有很大的区别。在通常情况下，RNA 以单链形式存在并形成特定的三维结构，包括环、发卡和螺旋。RNA 容易水解，非常不稳定，其不稳定的程度可达到 DNA 的百万倍。通常 RNA 的序列较短，其伸展长度较小，往往只有几十纳米。这些特点给相关的单分子力学研究带来了困难，因此有关 RNA 在单分子力学方面的研究相对较少。

Bustamante 等将 RNA 与 DNA 形成杂交链，再通过抗体/抗原识别作用将杂交链分别接在高分子微球表面，成功地用光学镊子对 RNA 进行了拉伸[12]。实验发现，在拉力增大到约 14.5 pN 时，力曲线出现了跳跃。由于杂交链之间的相互作用一般高于 14.5 pN，因此推断该力对应于 RNA 本身三维结构的解折叠。力曲线中拉伸距离出现 18 nm 的跳跃，这一数值恰好与 RNA 的伸展长度一致。当外力保持不变时（约 14 pN），力曲线出现反复跳跃。跳跃的两个终点对应于 RNA 的两个稳态，分别是完全折叠态和完全解折叠态。这就意味着 RNA 的解折叠是完全可逆的，而且折叠过程的中间态是不稳定的。对力曲线的分析还得到了 RNA 的解折叠自由能。进一步的研究发现，具有简单结构的 RNA 的拉伸和回缩力曲线能够重合，而具有较复杂结构的 RNA 则可以观察到不重合。这表明，结构较复杂的 RNA 存在中间态。

近来，RNA 受到了越来越多的关注，其生理及医药功能正被逐步发掘。我们相信，单分子力学的研究将为认识 RNA 生理功能的分子机理提供线索。

3. 核酸大分子的单分子图像

1953 年，Watson 和 Crick 根据 DNA 的 X 光衍射图案提出了著名的双螺旋模型[13]。其后，圆二色谱也应用于 DNA 的结构分析[14]。通过对大量分子集合体的研究，可用 X 光衍射和圆二色谱等实验手段间接推断出 DNA 的结构，而 DNA 分子结构的直接观测是长期以来一个引人关注的问题。STM 和 AFM 的发明为解决这个问题创造了条件[15,16]。

Hansma 等首次利用 STM 和 AFM 在水溶液中获得了 DNA 的单分子图像[17]。图像的分辨率较高，可分辨出 3.6 nm 的 DNA 螺旋周期长度，这一结果支持了 Watson 和 Crick 提出的模型。由于存在 AFM 针尖前端曲率半径各自不同等问题，该研究的重现性并不好。Bustamante 等利用电子束轰击，得到了更尖锐的 AFM 针尖。这种经过特殊处理的针尖，其前端曲率半径可被控制在同一水平。在云母表面通过镁离子吸附 DNA，成功地在空气环境中获得了重现性良好的 DNA 单分子图像[18]。Hansma 等在正丙醇环境中还观测到具有超螺旋结构的 DNA 分子，并且通过增加 AFM 针尖与样品之间的作用力，可以将 DNA 切断[19]。

Bensimon 等发展了一种叫做“分子梳”的技术，可将基底表面吸附的 DNA 分子拉直[20,21]。通过荧光显微镜和 AFM 均可观察到拉直的 DNA 分子[20~23]。除了分子梳技术，其他技术也可以实现 DNA 的拉直，其中有 Zimmermann 等发展的电场法[24]、Bai 等发展的吹气法等[25]。通过改变 DNA 溶液浓度等条件，可以调控 DNA 在表面的分散密度，在 AFM 的扫描范围内可以获得只有一个 DNA

分子的图像。由于 DNA 已被拉直，通过 AFM 可将其定位切割为若干个片段，这是传统酶切法之外新型的切割手段。图 3 为分子梳拉直 DNA 的效果以及定位切割单分子 DNA 的 AFM 图像[22,23,26]。Hu 等发展了一种“推”的操纵技术，可定位拾取某一 DNA 片段[27]。利用这种方法制备的微小 DNA 探针有望应用于临床遗传诊断和致病基因的定位以及单拷贝的基因复制和测序。



图 3　DNA 的单分子 AFM 图像

(a) 普通方法吸附的 DNA；(b) 利用分子梳技术拉直的 DNA；(c) 被定位切割的 DNA

4. 展　　望

经过 20 年的发展，以 AFM 为代表的单分子检测技术已经得到很大提高。它目前正面临着新的挑战。比如，怎样在混合物之中鉴别出特定的分子，如何实现指定的单个分子的准确、快速的拾取和释放等。Gaub 等将 AFM 的图像功能和力谱功能结合起来，在这一前沿领域做出了有益的尝试[28]。可以预期的是，若把 AFM 的单分子操纵功能与单分子荧光、近场光学、共聚焦拉曼等其他实验技术相结合，将有望解决上述问题。届时将出现真正的单分子操纵平台，其可在众多应用领域发挥不可替代的作用。

当前，化学、物理学与生物学的大融合正不断碰撞产生新的科学生长点，以单分子测试手段为中心的一系列交叉学科正逐渐发展壮大。我们相信，在单分子层次上的生物大分子研究将揭开更多的生命奥秘。

参　考　文　献

[1] 张文科，王驰，张希．单分子力谱．科学通报，2003，48：1113～1126

[2] Flory P J. 链状分子的统计力学，1969. 吴大诚等译．成都：四川科技出版社，1990

[3] Smith S B, Finzi L, Bustamante C. Direct mechanical measurements of the elasticity of single DNA molecules by using magnetic beads. Science, 1992, 258: 1122～1126

[4] Bustamante C, Marko J F, Siggia E D, Smith S. Entropic elasticity of lambda-phage DNA. Science, 1994, 265, 1599～1600

[5] Smith S, Cui Y, Bustamante C. Overstretching B-DNA: the elastic response of individual double stranded and single stranded DNA molecules. Science, 1996, 271: 795～799

[6] Florin E L, Moy V T, Gaub H E. Adhesion forces between individual ligand-receptor pairs. Science, 1994, 264: 415～417

[7] Moy V T, Florin E L, Gaub H E. Intermolecular forces and energies between ligands and receptors. Science, 1994, 266: 257～259

[8] Rief M, Clausen-Schaumann H, Gaub H E. Sequence-dependent mechanics of single DNA molecules. Nat. Struct. Biol., 1999, 6: 346～349

[9] Clausen-Schaumann H, Rief M, Tolksdorf C, Gaub H E. Mechanical stability of single DNA molecules. Biophys. J., 2000, 78: 1997～2007

[10] Hugel T, Rief M, Seitz M, Gaub H E, Netz R R. Highly stretched single polymers: atomic-force-microscope experiments versus ab-initio theory. Phys. Rev. Lett., 2005, 94: 048301

[11] Cui S, Albrecht C, Kühner F, Gaub H E. Weakly bound water molecules shorten single-stranded DNA. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128: 6636～6639

[12] Liphardt J, Onoa B, Smith S B, Tinoco I, Bustamante C. Reversible unfolding of single RNA molecules by mechanical force. Science, 2001, 292: 733～737

[13] Watson J D, Crick F H C. Molecular structure of nucleic acids: A structure for deoxyribose nucleic acid. Nature, 1953, 171: 737～738

[14] Vasmel H, Greve J. CD spectra of alternating B- and Z-DNA. Biopolymers, 1981, 20: 1329～1332

[15] Binnig G, Rohrer H, Gerber C, Weibel E. Surface studies by scanning tunneling microscopy. Phys. Rev. Lett., 1982, 49: 57～61

[16] Binnig G, Quate C F, Gerber C. Atomic force microscope. Phys. Rev. Lett., 1986, 56: 930～933

[17] Lindsay S, Nagahara L A, Thundat T, Knipping U, Rill R L, Drake B, Prater C B, Weisenhorn A L, Gould S A C, Hansma P K. STM and AFM images of nucleosome DNA under water. J. Biomol. Struc. Dyn., 1989, 7: 279～287

[18] Bustamante C, Vesenka J, Tang C, Rees W, Guthold M, Keller R. Circular DNA molecules imaged in air by scanning force microscopy. Biochemistry, 1992, 31: 22～26

[19] Hansma H G, Vesenka J, Siegerist C, Kelderman G, Morrett H, Sinsheimer R L, Elings V, Bustamante C, Hansma P K. Reproducible imaging and dissection of plasmid DNA under liquid with the atomic force microscope. Science, 1992, 256: 1180～1184

[20] Bensimon A, Simon A, Chiffaudel A, Croquette V, Heslot F, Bensimon D. Alignment and sensitive detection of DNA by a moving interface. Science, 1994, 265: 2096～2098

[21] Bensimon D, Simon A J, Croquette V, Bensimon A. Stretching DNA with a receding meniscus: experiments and models. Phys. Rev. Lett., 1995, 74: 4754～4757

[22] Hu J, Wang M, Weier H-U G, Frantz P, Kolbe W, Ogletree D F, Salmeron M. Imaging of single extended DNA molecules on flat (aminopropyl) triethoxysilane-mica by atomic force microscopy. Langmuir, 1996, 12: 1697～1700

[23] Hu J, Zhang Y, Gao H, Li M, Hartmann U. Artificial DNA patterns by mechanical nanomanipulation. Nano Lett., 2002, 2: 55～57

[24] Zimmermann R M, Cox E C. DNA stretching on functionalized gold surfaces. Nucleic Acids Res., 1994, 22: 492～497

[25] Li J, Bai C, Wang C, Zhu C, Lin Z, Li Q, Cao E. A convenient method of aligning large DNA molecules on bare mica surfaces for atomic force microscopy. Nucleic Acids Res., 1998, 26: 4785～4786

[26] 李光来，胡钧，李民乾．DNA 分子操纵与分子电子学．微纳电子技术，2002，(3)：12～16

[27] 吕军鸿，吴世英，王国华，雷晓玲，黄一波，孔祥银，陈润生，朱立煜，李民乾，胡钧．DNA 单分子的纳米定位切割与拾取研究．电子显微学报，2003，22：185～188

[28] Oesterhelt F, Oesterhelt D, Pfeiffer M, Engel A, Gaub H E, Muller D J. Unfolding pathways of individual bacteriorhodopsins. Science, 2000, 288: 143～146

表面自组装/预吸附法改善材料表面生物相容性的研究进展*

陈晓农　陶　蕊　杨亚栩

（北京化工大学材料科学与工程学院生物材料系　北京　100029）

1. 引　　言

生物相容性是生物材料研究所要解决的一个主要问题，材料表面的非特异性蛋白吸附是造成生物相容性不理想的诱因。在实际应用中，生物材料或医用器件表面的非特异性蛋白吸附会诱发体内的生物排异反应、血栓形成、细菌繁殖与感染等严重症状的发生。此外，在非体内应用场合，非特异性蛋白吸附也有诸多危害，如诱发海洋生物附着船体、增大航行阻力，生化分离膜的生物垢堵塞，在生化分析检测中导致感应探头失准、失效等[1]。

在材料表面构筑亲水层可抑制非特异性蛋白吸附，进而改善其生物相容性，经典方法是在材料或器件表面接枝亲水聚合物。接枝法所形成的亲水层与材料表面通过共价键连接，耐久性好，但实施工艺复杂、成本高。预吸附法是将材料或制件用水溶性聚合物溶液浸泡，使聚合物在材料表面吸附形成亲水表层。预吸附法工艺简单、成本低，不受基体形状和大小的制约，适合大规模应用，尤其适用于一次性用品，如隐形眼镜、医用导管、生化器皿等。近年来，聚合物自组装理论和技术的发展促进了预吸附法的研究与应用，本章简要回顾有关进展。

2. 表面自组装有序亲水聚合物层

含巯基端基聚合物可在金、银表面自组装形成单分子层（self-assembled monolayer，SAM）。采用 SAM 技术可以对金属材料实施表面改性。

Qian 等[2]采用一端为巯基、另一端为羧基或糖单元的聚氧化乙烯衍生物，在金表面形成 SAM（图 1）。荧光标记细菌黏附测试证实，与裸露的金表面［图 2(a)］相比，改性表面几乎没有细菌黏附［图 2(b)］。

* 国家自然科学基金资助项目（No. 20674003）

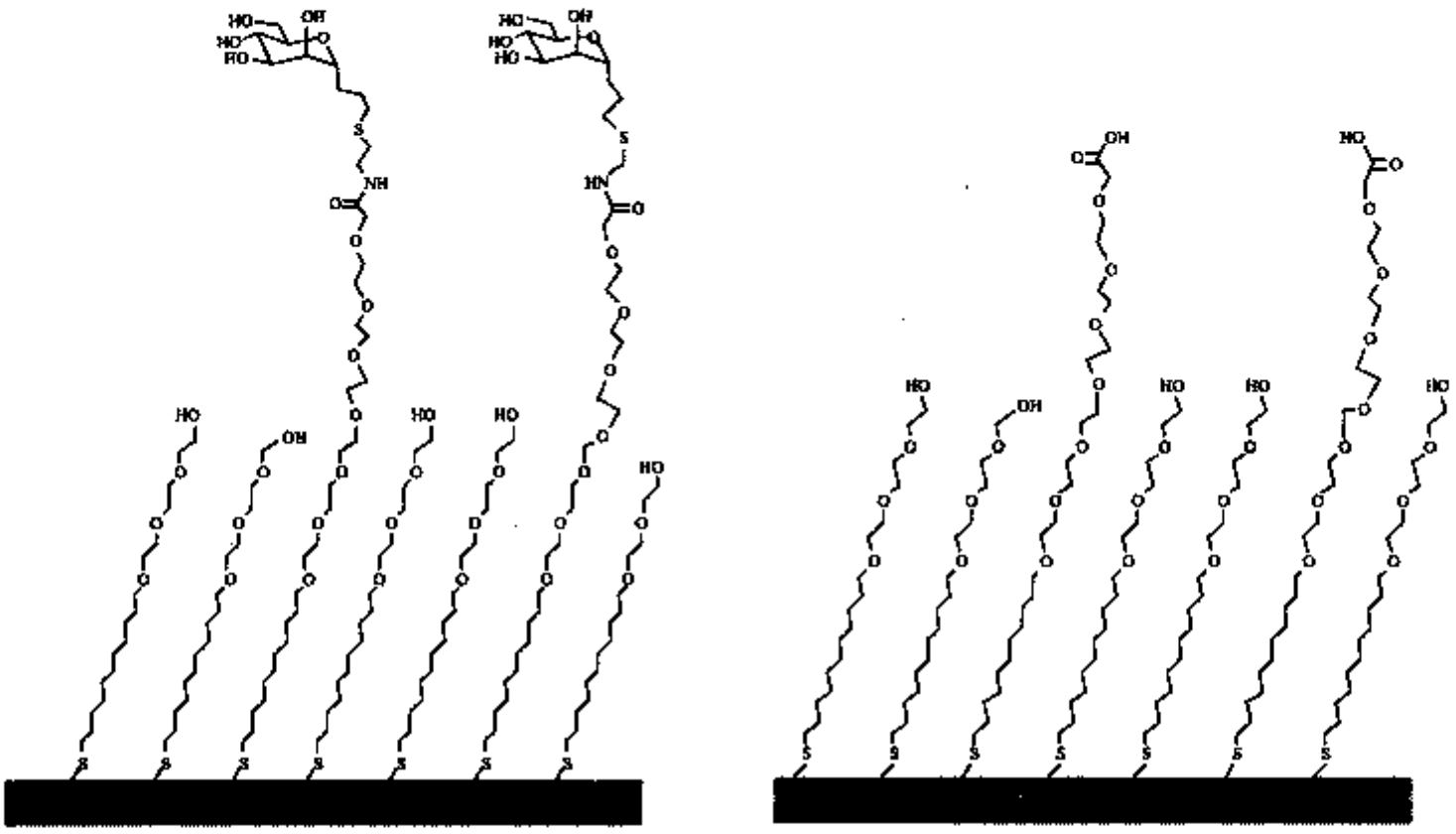
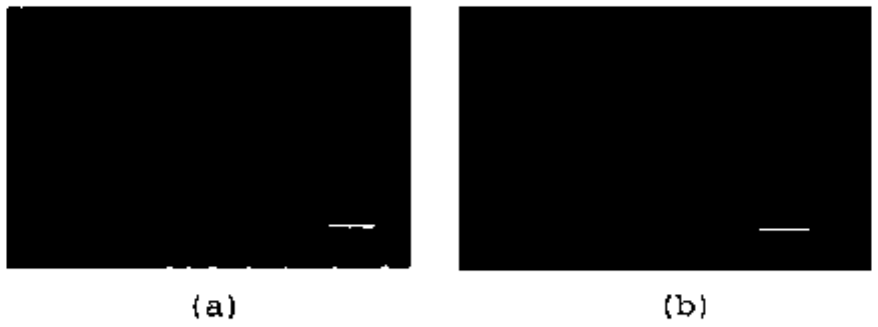


图 1 巯基聚氧化乙烯衍生物在金表面形成的 SAM[2]



(a) (b)

图 2 细菌黏附状况的比较[2]

(a) 裸露金表面；(b) 形成 SAM 的金表面

Chen 等[3]利用 SAM 技术在金表面形成具有胆碱结构（图 3）的单分子层，获得优异的抗蛋白吸附性能。

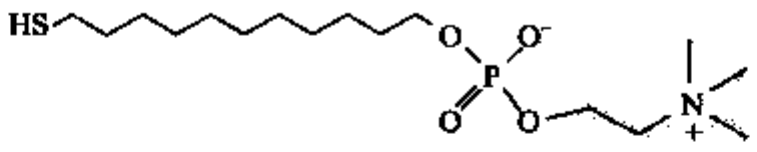


图 3 具有胆碱结构的巯基衍生物[3]

Cho 等[4]合成了含有单端和双端巯基的聚异丙基丙烯酰胺（PNIPAM），并在金表面构筑了温敏性 SAM（图 4），该表面对牛血清白蛋白（BSA）表现出可逆吸附特性，即在 37 ℃（高于 PNIPAM 的相转变点，LCST）时可从水溶液中吸附 BSA，而温度低于 LCST 时不吸附 BSA。

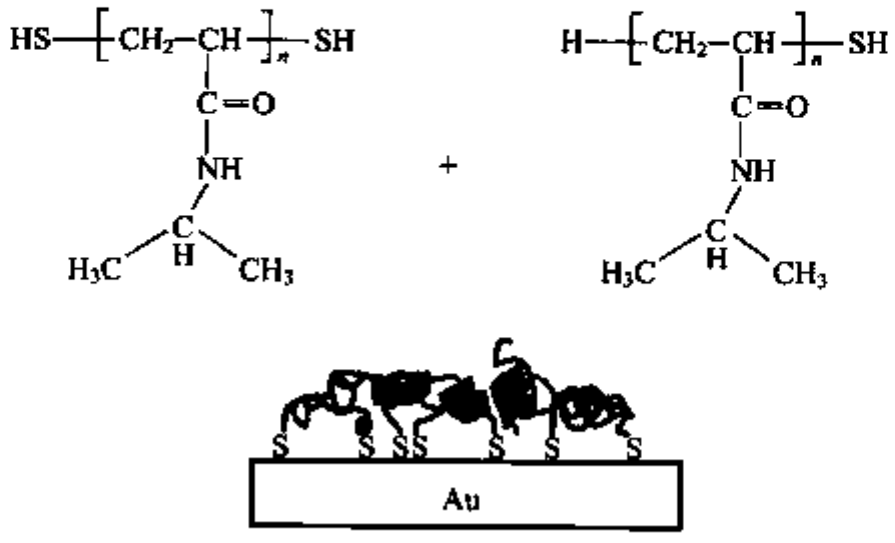


图 4 温敏性 SAM[4]

鉴于 SAM 单分子层结构规整、可控，SAM 技术在蛋白吸附的基础研究方面也发挥了重要作用。Whitesides[5~8]的研究组制备了具有［—$CH_2N^+(CH_3)_2CH_2CH_2CH_2SO_3^-$］端基和如图 5 所示端基的一系列不同 SAM 吸附层，详细考察了不同自由端基的结构对蛋白吸附的影响，总结出对非特异蛋白吸附和细菌黏附具有优异阻抗性能的端基结构，对生物相容性材料表面的分子设计提供了重要的理论指导。

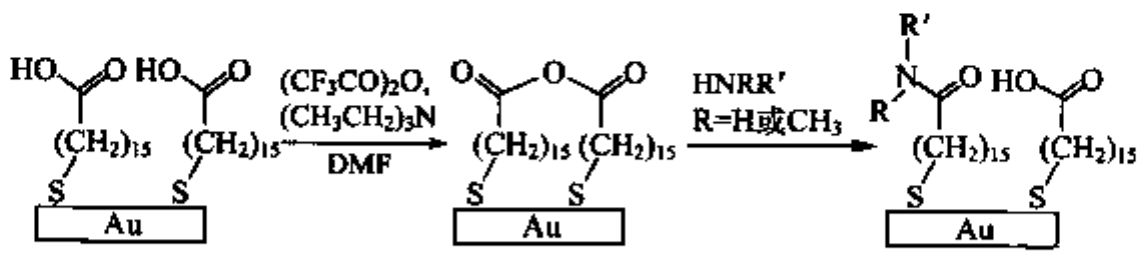


图 5 具有不同酰胺衍生物端基的 SAM[5~8]

Larry 等[9]通过控制金表面 SAM 吸附层 PEG 分子链的密度，研究了单位面积上 PEG 链数量与蛋白吸附量的关系，发现达到最佳抗蛋白吸附效果时的链密度为每平方纳米约 0.5 个 PEG 分子链，而并非链密度越大蛋白吸附量越低。此结论与同期 Vanderah 等[10]的研究结果一致。这也是近年来抗蛋白吸附理论研究的重要突破。

除 SAM 技术外，天然生物分子也可在材料表面形成有序的蛋白阻隔层。Glasmastar 等[11]报道了用卵磷脂在二氧化硅表面形成双分子层（图 6）来抑制非特异性蛋白吸附，使蛋白吸附量减少到低于石英晶体微天平（QCM-D）可检测的水平。

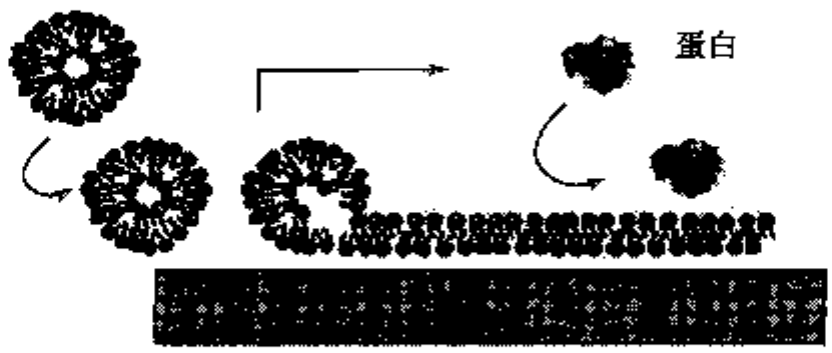


图 6 卵磷脂在二氧化硅表面形成抑制蛋白吸附的双分子层[11]

3. 聚电解质多层预吸附

通过逐层吸附的方法可以在带电荷的固体表面形成阳离子聚电解质和阴离子聚电解质交替的多层聚合物吸附层。采用这种方法，Ji 等[12]在不锈钢表面构筑了由聚乙烯亚胺（PEI）和白蛋白（带负电荷）组成的多层吸附层，该吸附层在近中性缓冲溶液中可稳定 21 天，用 BSA 溶液淋洗 45 天只有 10%的白蛋白脱落，并能有效抑制血小板黏附。这种简便且不受形状制约的表面改性手段可望应用于心血管相关器件的制备。

Salloum 等[13]利用逐层吸附法在硅晶片（Si⟨100⟩）表面获得如图 7 所示的

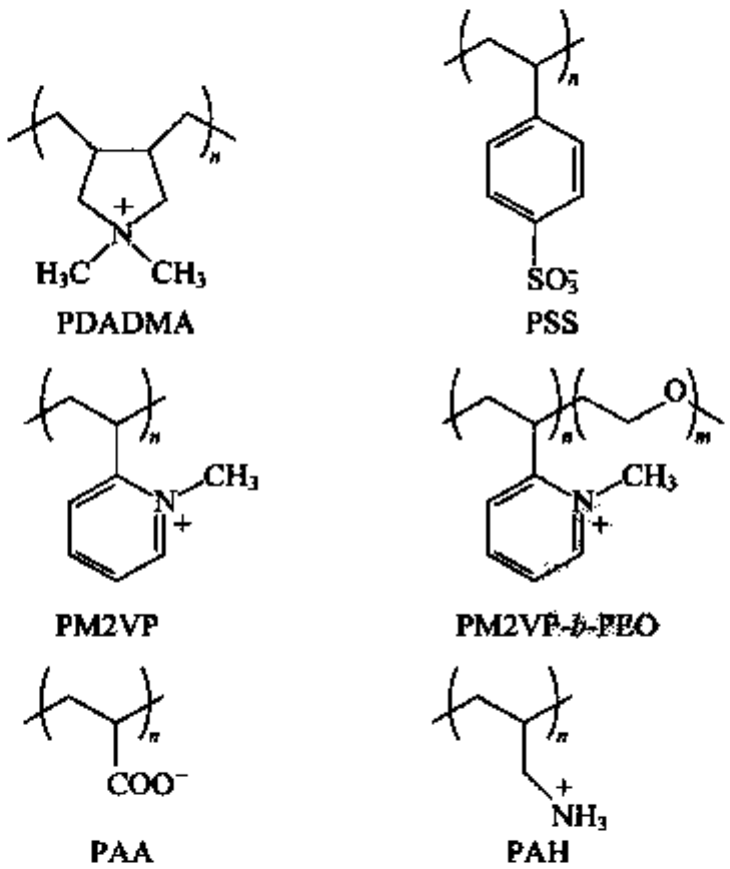


图 7 Salloum 等采用的阴、阳离子型聚电解质[13]

由阴、阳离子型聚电解质形成的一系列多层吸附层（polyelectrolyte multilayer，PEMU），能有效抑制 BSA 吸附。这种方法被认为是获得抗蛋白表面的一种高效而便利的方法。

Heuberger[14]等则用聚合物层层吸附技术制备多层复合微胶囊，用作可注射的药物控制释放载体。他们使用的阳离子聚合物是聚烯丙基胺盐酸盐、阴离子聚合物是聚磺酸化苯乙烯（PSS），由这两种聚合物制成微胶囊后再吸附带 PEG 支链的聚(L-赖氨酸)。该微胶囊表面几乎不吸附血清蛋白（吸附量$<0.02mg/m^2$），而参比 PSS 微胶囊血清蛋白吸附量高达 5.48 mg/m^2。

Croll 等[15]报道了利用逐层沉积聚电解质的方法改善乳酸-羟基乙酸共聚物组织工程支架的组织相容性，支架表面形成透明质酸和壳聚糖的复合层后减少了植入区非功能性纤维包膜（nonfunctional fibrous capsule）的产生。

4. 预吸附支化或嵌段聚合物

聚合物从水溶液中预吸附到材料表面的驱动力包括静电吸引、疏水作用、氢键，吸附后材料表面能的降低也是一种驱动力，吸附由哪一种驱动力主导则取决于基材和预吸附聚合物的特性。早期曾直接使用水溶性均聚物，如聚(*N*-乙烯基吡咯烷酮)（PVP)[16]、聚乙二醇（PEG）及聚氧化乙烯（PEO)[17]、聚乙烯醇（PVA)[18]等。用均聚物预处理蛋白分离膜（如聚砜分离膜）曾用于减少生物垢的产生和膜孔堵塞。由于均聚物亲水性强，预吸附层附着力偏低、不稳定；而且均聚物吸附时，分子链易在材料表面铺展，缺少能伸入液相、自由摆动的链段，阻抗蛋白质吸附的效果不太理想。因此，水溶性支化聚合物和嵌段共聚物逐渐成为预吸附聚合物研究的重点。

4.1 预吸附支化聚合物

Ruegsegger[19]等设计合成了以聚乙烯胺为主链、多糖为支链的双亲性聚合物（图 8），该聚合物主链带正电荷，可通过静电吸引吸附到玻璃表面，而多糖支链处于外表层，发挥了它改善玻璃生物相容性的功能。由图 9 可以看出，预吸附聚合物的玻璃血小板黏附量［图 9 (a)］显著少于裸露玻璃［图 9 (b)］。

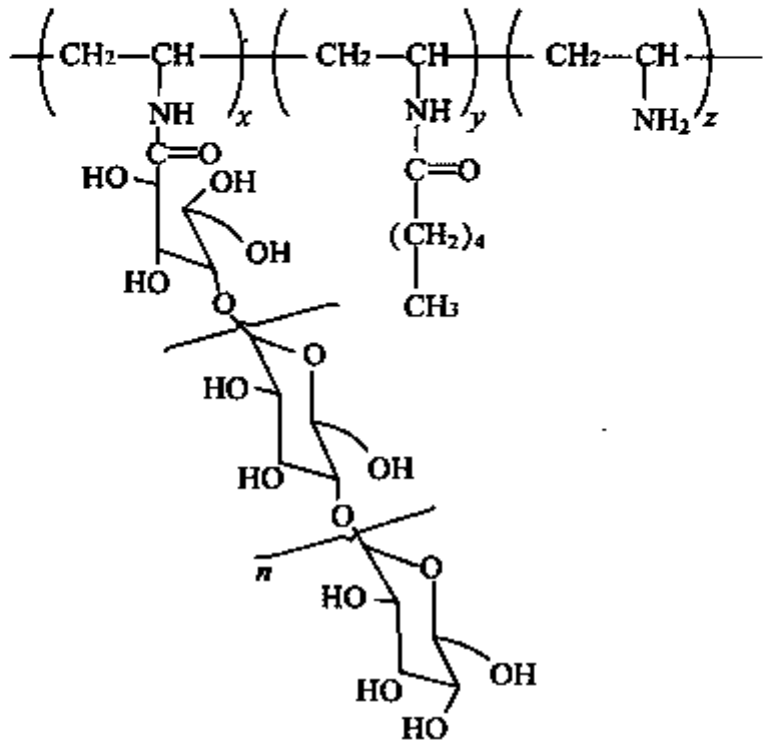


图 8 具有多糖支链的聚乙烯胺[19]



(a) (b)

图 9 血小板在玻璃片上的黏附状况[19]

(a) 未预吸附聚合物的玻璃；(b) 预吸附了多糖支链聚乙烯胺的玻璃

Wagner、Pasche 及 Huang 等制备了如图 10 所示的带 PEG 支链的聚赖氨酸，通过静电吸引在氧化铌（Nb_2O_5）、氧化钽（Ta_2O_5）、氧化钛（TiO_2）等负电性表面吸附（图 11），从而抑制了蛋白质在这些氧化物表面的吸附，使纤维蛋白原吸附量减少 96%～98% [20~22]。

Lee 等则将 PLL-*g*-PEG 支化共聚物预吸附在经等离子体处理过的聚硅氧烷（PDMS）表面（图 12），以抑制血清蛋白吸附[23]。

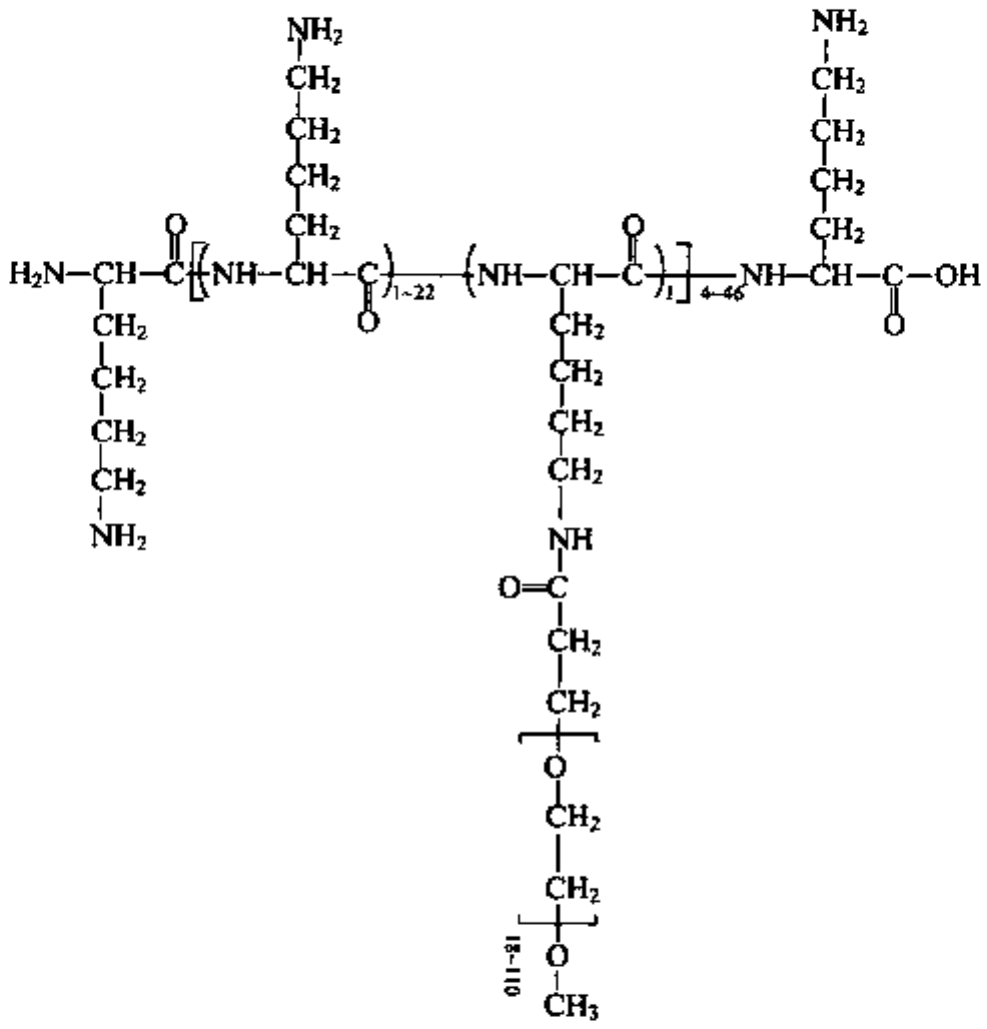


图 10 带 PEG 支链的聚赖氨酸[20~22]

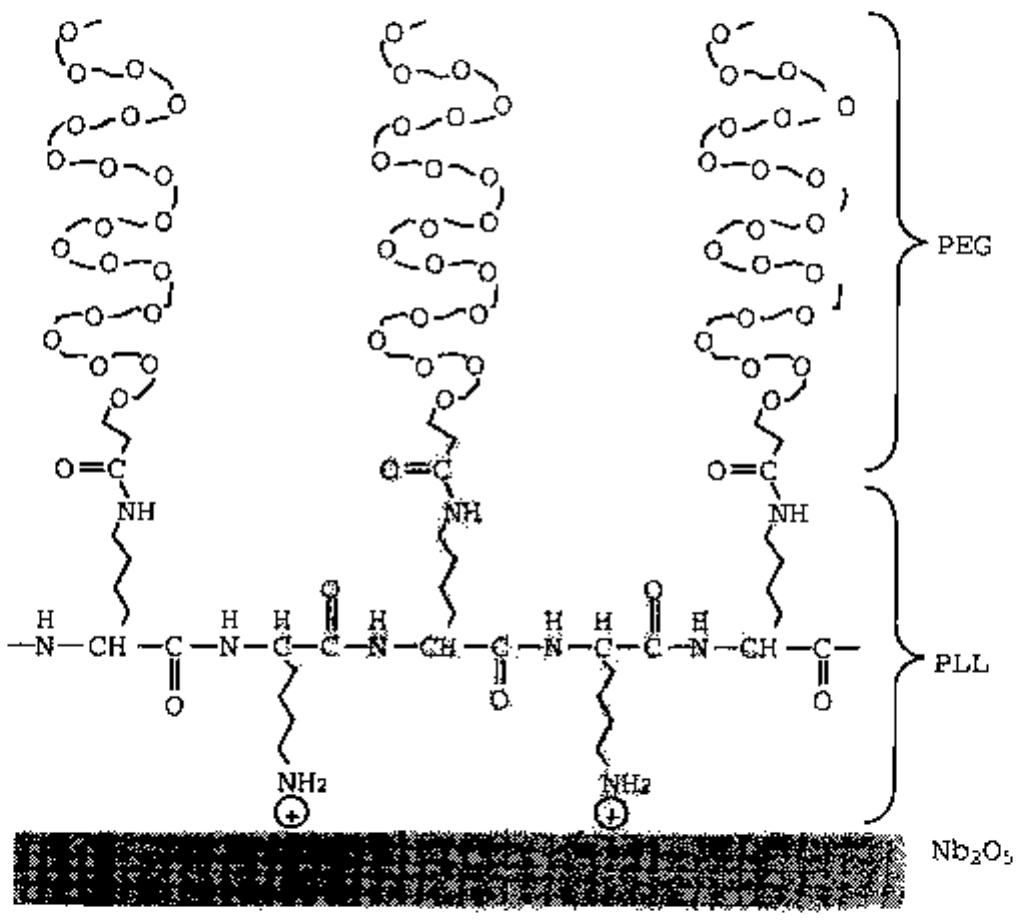


图 11 PLL-*g*-PEG 通过静电作用吸附在氧化铌表面[20~22]

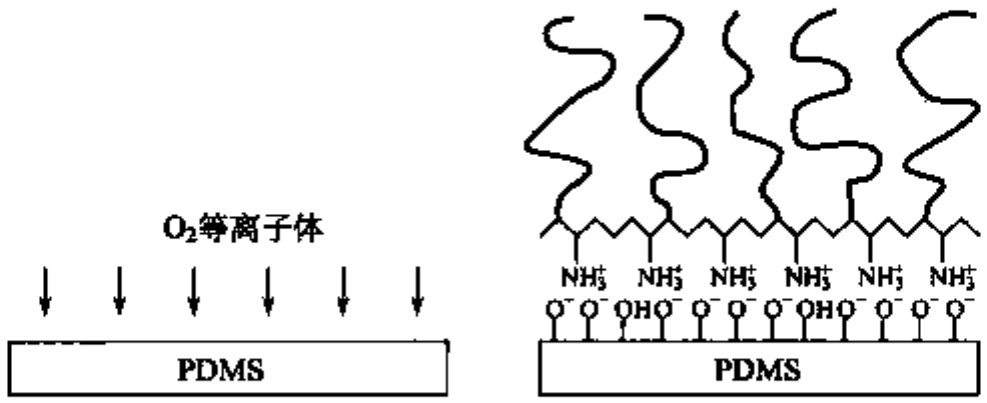


图 12 聚硅氧烷的等离子体处理及其对 PLL-*g*-PEG 的静电吸附[23]

在上述 PLL-*g*-PEG 共聚物的 PEG 端基接上细胞结合肽（RGD）后（图 13），除抑制血清蛋白吸附外，预吸附层还可以改善细胞黏附性能，促进皮肤成纤母细胞在氧化铌和聚苯乙烯材料表面的黏附与生长[24]。

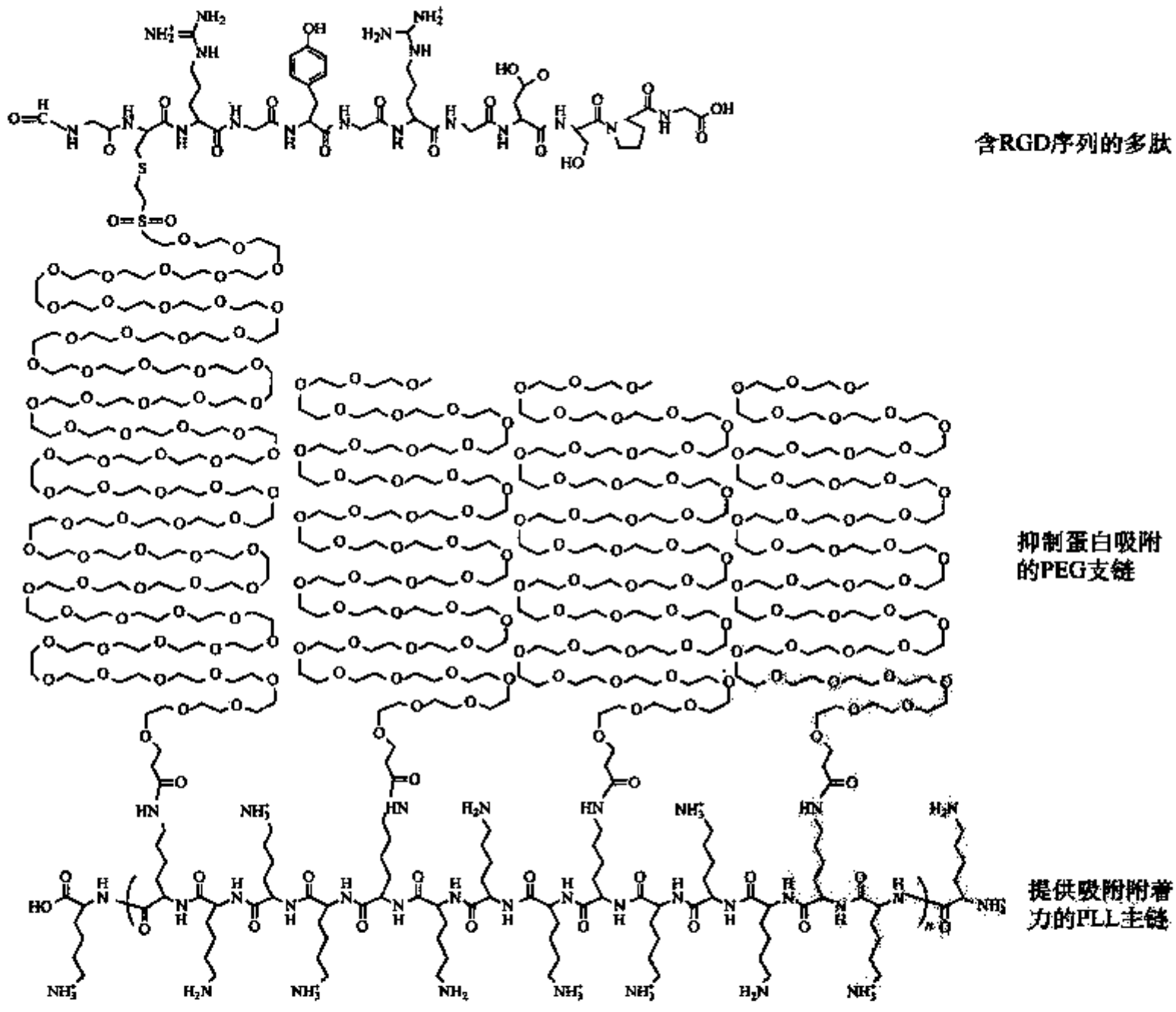


图 13 具有 RGD 多肽端基的 PLL-*g*-PEG 共聚物[24]

4.2 预吸附嵌段聚合物

在用于预吸附的嵌段共聚物中，有关 PEO 和聚丙二醇（PPO）的三嵌段共聚物（PEO-PPO-PEO）的报道最多。用此共聚物实施预吸附改性的基材包括：聚苯乙烯（PS）微球[25~29]、片状 PS[25,30]、聚丙烯分离膜[31]、聚氨酯[32]、金[33]、玻璃[34]等。就应用目标而言，既有用于体内目的也有用于体外目的的。例如，通过预吸附 PEO-PPO-PEO 可以延长 PS 微球或药物载体在体内的循环时间[27]，减少分离膜生物垢的产生、降低膜组件运行压降[31]，抑制培养皿器壁对生长素的吸附、提高在细胞组织培养时生长素的生物利用度[32]。

对于疏水表面，PEO-PPO-PEO 共聚物的疏水 PPO 中段提供对表面的附着力，两端的 PEO 链段则形成亲水表层，阻挡蛋白吸附。研究表明，既要使共聚物形成稳定的预吸附层，又要保证抗蛋白吸附的效果，需要将 PEO 与 PPO 链段控制在一个合适的比例。一部分研究者[1]认为，短而密的 PEO 链段有较好的抗蛋白吸附作用。对于长而疏的 PEO 链段，蛋白质分子可能会通过 PEO 层扩散并最终吸附到底物表面，因而抗蛋白吸附作用较弱。Pavey 等[33]发现，将不同 PEO 链长共聚物的混合物预吸附到材料表面，阻抗蛋白的效果比用单一共聚物的效果好。另有研究者认为，PPO 链段长度对抗蛋白吸附效果影响更大。Green 等[30]将 PEO-PPO-PEO 三嵌段共聚物预吸附到聚苯乙烯片材上，考察不同 PPO 或 PEO 链段长度以及溶液的胶束特性对吸附作用的影响。实验结果证明，阻抗能力的大小由共聚物与材料表面间结合力的强度来决定，而结合力的强度取决于 PPO 链段的长度，较长的 PPO 链段对提高附着力有利。但是过长的 PPO 链段将导致 PEO-PPO-PEO 共聚物不溶于水，难以用于材料表面的预吸附处理，这就使该类共聚物对基材表面附着力的提高受到限制。

将 PEO-PPO-PEO 三嵌段共聚物用于预吸附法抗蛋白吸附时仍然存在一系列问题。首先，由于 PPO 过于疏水，当 PPO 链段相对分子质量大于一定值时，PEO-PPO 共聚物会在水中形成胶束甚至造成不溶，不利于聚合物在表面吸附，所以文献中均采用 PPO 链节长度低于 70 个单元（对应的只有 4000 左右）的共聚物，其后果是聚合物对表面的附着力偏低，某些已吸附的聚合物会被蛋白取代[35]。其次，由于 PPO 与蛋白之间存在较强疏水作用，若蛋白渗透过 PEO 表层仍有可能在内层 PPO 上吸附[35]。再次，这种嵌段共聚物在低曲率表面的吸附能力低于具有高曲率的微球表面[36]，这将限制其应用范围。此外，由于 PEO 链段比 PPO 链段更容易在玻璃等无机亲水性表面通过氢键作用吸附，形成 PEO 为内吸附层而 PPO 向外的构造[37]，反而加剧蛋白吸附[37,38]。PEO-PPO-PEO 共聚物对水凝胶（隐形眼镜片）表面蛋白吸附的抑制及防污效果欠佳[39]。接触角测定显示，PEO-PPO-PEO 三嵌段共聚物不能在聚乙烯薄膜表面吸附[40,41]。因此，

尽管 PEO-PPO-PEO 三嵌段共聚物是一类性能良好的预吸附聚合物，并且已有商业化产品，但研发新型预吸附聚合物依然是一个重要课题。

近来，Feller 等将 PPO 单元的氧用硫替代，制备了 PPS-PEO 双嵌段及 PEO-PPS-PEO 三嵌段共聚物，用于改善镀金生化检测器的抗蛋白吸附性能[42]，而将温敏聚合物聚（*N*-异丙基丙烯酰胺）（PNIPAM）用于材料表面预吸附处理是值得注意的动向。

4.3 预吸附温敏性聚合物

2004 年，Alcon 公司的美国专利率先[39]报道了将 PNIPAM 用于隐形眼镜片及其他生物医用制件的预吸附和抗蛋白吸附。PNIPAM 用作组织工程材料、人工角膜等已有多年，在材料表面接枝 PNIPAM 也有不少报道，但直接使用 PNIPAM 水溶液预吸附来改善材料表面生物相容性却是新的尝试，而且效果显著。此外，Ista 等[43]将经过 PNIPAM 预吸附的玻璃片材置于含有海洋微生物的人工海水中，将体系温度降至 LCST 以下，PNIPAM 覆盖的玻璃表面大大减少了微生物的附着。PNIPAM 为温敏聚合物，在其转变温度（LCST，32℃）以下是水溶性的，环境温度高于 LCST 时，其不溶于水，这一特性使得已吸附在材料表面的 PNIPAM 的附着力随温度的升高而增强。但是，升温使 PNIPAM 变得疏水而会吸附蛋白质，这是使用 PNIPAM 均聚物所不能回避的问题。

引人 PEO、PVP 等亲水性支链可克服 PNIPAM 均聚物的不足。在这种情形中，PNIPAM 主链提供预吸附附着力，而非温敏性的 PEO 或 PVP 构成亲水表层，阻抗蛋白吸附和聚集。实验证实，采用可逆-加成-断裂-链转移聚合（RAFT）方法与大分子单体技术相结合合成的 PNIPAM-PEO 和 PNIPAM-PVP 梳状嵌段共聚物，其抗蛋白吸附效果显著优于 PNIPAM 均聚物[41]，而且该类共聚物能在聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯等疏水材料表面吸附，也能在亲水性的玻璃及高表面能的不锈钢表面吸附，显示出优于 PEO-PPO-PEO 三嵌段共聚物的普适性。用所合成的梳状嵌段共聚物水溶液处理 PS、玻璃及隐形眼镜片表面，均可有效抑制溶菌酶吸附聚集。图 14 为隐形眼镜片吸附溶菌酶后干态表面图像，未经处理的镜片有大量溶菌酶吸附、聚集［图 14(a)］，而预吸附了梳状嵌段共聚物的镜片蛋白聚集量显著减少［图 14(b)］。此外，我们还通过变温絮凝的方法证实，在温度高于 PNIPAM 相转变点时这类共聚物也具有阻抗蛋白吸附的性能[44,45]。

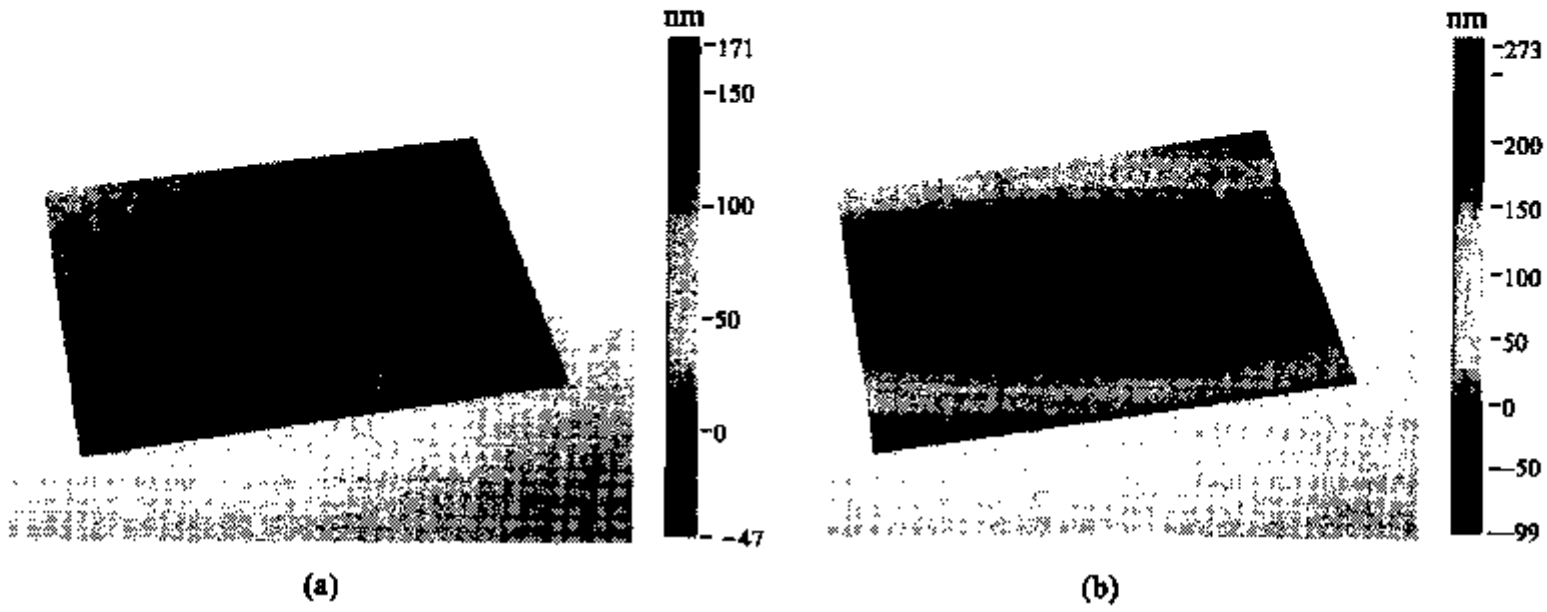


图 14 溶菌酶在隐形眼镜片表面吸附聚集状况的比较（干态表面形态）

（a）未预处理镜片；（b）预吸附了梳状嵌段共聚物的镜片

5. 结 束 语

从分子链结构来看，预吸附聚合物的研发经历了从线性均聚物到嵌段共聚物、支化共聚物和梳状嵌段共聚物的发展历程，由此可以归纳出两个重要启示：①性能良好的预吸附聚合物，其分子链中须有提供附着力的“吸附功能区”和提供生物相容性的“强亲水区”；②预吸附聚合物在材料表面形成的亲水表层要有伸向液相、可摆动的自由链端。

预吸附法已成功应用于金属、无机非金属材料、有机疏水材料的表面处理，通过预吸附法实施材料表面改性，在静态测试条件下可以达到或接近零蛋白吸附，许多文献报道的生物相容性评价也获得令人满意的结果。预吸附法工艺简单、成本低，适用性强（制件形状和尺寸不受限制），具有广阔的应用前景。但是，迄今为止，预吸附改性的表面在耐久性方面鲜有研究报道，在动态条件和存在剪切力条件下的抗蛋白吸附性能尚未见研究报道，开展这些方面的系统化研究是预吸附法进一步发展的需要。

参 考 文 献

[1] Kingshott P, Hans J. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 1999, 4: 403～412

[2] Qian X P, Metallo S J, Choi I S et al. Anal Chem, 2002, 74: 1805～1810

[3] Chen S F, Zheng J, Li L Y, Jiang S Y. J Am Chem Soc, 2005, 127: 14473～14478

[4] Cho E C, Kim Y D, Cho K. Polymer, 2004, 45: 3195～3204

[5] Chapman R G, Ostuni E, Takayama S et al. J Am Chem Soc, 2000, 122: 8303～8304

[6] Kane R S, Deschatelets P, Whitesides G M. Langmuir, 2003, 19: 2388～2391

[7] Chapman R G, Ostuni E, Liang M N et al. Langmuir, 2001, 17: 1225～1233
[8] Ostuni E, Chapman R G, Liang M N et al. Langmuir, 2001, 17: 6336～6343
[9] Unsworth L D, Sheardown H, Brash J L, Langmuir, 2005, 21: 1036～1041
[10] Vanderah D J, La H, Naff J et al. J Am Chem Soc, 2004, 126: 13639～13641
[11] Glasmastar K, Larsson C, Hook F et al. J Coll Interf Sci, 2002, 246: 40～47
[12] Ji J, Tan Q, Fan D-Z et al. Colloids Surf, B: Biointerf, 2004, 34: 185～190
[13] Salloum D S, Schlenoff J B, Biomacromolecules, 2004, 5: 1089～1096
[14] Heuberger R, Sukhorukov G, Voros J et al. Adv Funct Mater, 2005, 15 (3): 357～366
[15] Croll T I, O'Connor A J, Stevens G W et al, Biomacromolecules, 2006, 7: 1610～1622
[16] Chaufer B, Dulieu J. PCT WO 8806477A1, 1988
[17] Kwan, S C. USP 4, 411, 932, 1983
[18] Barrett D A, Hartshorne M S, Hussain M A et al. Anal Chem 2001, 73: 5232～5239
[19] Ruegsegger M A, Marchant R E. J Biomed Mater Res, 2001, 56: 159～167
[20] Wagner M S, Pasche S, Castner D G et al. Anal Chem, 2004, 76: 1483～1492
[21] Pasche S, De Paul S M, Voros J et al. Langmuir, 2003, 19: 9216～9225
[22] Huang N-P, Michel R, Voros J et al. Langmuir, 2001, 17: 489～498
[23] Lee S, Voros J. Langmuir, 2005, 21: 11957～11962
[24] Vondele S V, Voros J, Hubbell J A. Biotechnol Bioeng 2003, 82: 784～790
[25] Lee J, Martic P A, Tan J S. Coll Interf Sci, 1989, 131 (1): 252～266
[26] Norman M E, Williams P, Illum L. Biomaterials, 1993, 14 (3): 193～202
[27] Tan J S, Butterfield D E, Voycheck C L. Biomaterials, 1993, 14: 823～833
[28] Jackson J K, Springate C M K, Hunter W L et al. Biomaterials, 2000, 21: 1483～1491
[29] Bohner M. J Biomater Sci Polymer Edn, 2002, 13 (6): 733～746
[30] Green R J, Tasker S, Davies J et al. Langmuir, 1997, 13: 6510～6515
[31] Schroen C G P H, Wijers M C. Memb Sci, 1993, 80: 265
[32] Freij-Larsson C, Jannasch P, Wesslén B et al. Biomaterials, 2000, 21: 307～315
[33] Karl D P, Cedric J O. Biomaterials, 1999, 20: 885～890
[34] Doran P M. Journal of Biotechnology, 2006, 122: 39～54
[35] Holmberg K et al. Colloids and Surfaces A, 1997, 123: 297
[36] Li J, Carlsson J. Adv Chem Series, 1996, 248: 61
[37] Schroen C G P H, Cohen S M A et al. Langmuir, 1995, 11: 3068～3074
[38] 陈晓农，陶蕊，夏宇正等．梳状 PNIPAM-PVP 共聚物在材料表面的预吸附及其抗蛋白吸附．2007 年全国高分子学术论文报告会，2007 年 10 月 9～13 日，成都
[39] Ketelson H A. US 20040131870A1, 2004
[40] Chen X, Pelton R. 79th ACS Colloid and Surface Science Symposium, June 12～15, 2005, Potsdam, USA
[41] Chen X, Pelton R. Advanced Materials Research, 2006, 11: 363～366
[42] Feller L M, Cerritelli S, Textor M et al. Macromolecules, 2005, 38: 10503～10510
[43] Ista L K, Lo G P. Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, 1998, 20: 121～125

[44] Tao R, Ma H, Chen X et al. 12th IACIS International conference on surface and colloid science, October 15～18, 2006, Beijing, China

[45] 陶蕊，马桓，陈晓农等．温敏梳状嵌段共聚物对 PS 微球阻抗蛋白吸附作用的研究．高分子学报，2007，11：1009

高分子材料表面肝素化的研究进展

刘小莉　陈　红

（武汉理工大学材料科学与工程学院　武汉　430070）

肝素是一种磺酸化聚多糖类物质，其链节单位由葡萄糖胺磺酸、葡萄糖醛酸及艾杜糖磺醛酸等组成。由于肝素可以催化抗凝血酶对丝氨酸蛋白酶的抑制反应，而被长期用作抗凝血药物。与此同时，肝素还可以通过与其结合的各种蛋白质之间的相互作用来调控各种病理、生理过程，因此肝素的结构与性能的关系也一直是很多研究者关注的问题。更让我们感兴趣的是，将肝素固定到生物材料的表面上，可以提高材料的生物相容性。很多文献报道，在材料表面涂覆肝素，其体内、外实验均表明有很好的抗凝血性能。对肝素化的表面的抗凝机理有很多不同的假说，某些学者认为肝素改性表面对血浆蛋白的吸附会减少或只是选择性吸附血浆蛋白，同时还可以保持这些蛋白质的天然构象[1,2]。其他研究者的很多研究表明，肝素化表面的抗血栓性主要还是源于肝素能催化抗凝血因子 III (ATIII)和凝血因子的结合[3]。由此看来，肝素的作用与蛋白质紧密相关，而抗凝血因子 III 是一个关键的蛋白质，本章先从肝素与 ATIII 的相互作用出发，简单介绍肝素化表面的一些研究进展。

1. 肝素和 ATIII 的相互作用

ATIII 属于丝氨酸蛋白酶抑制剂家族，它可以抑制几乎所有凝血因子（因子 VIIa 除外），并与这些酶形成无活性的复合物。肝素主要是通过与 ATIII 的相互作用来加强 ATIII 对凝血因子的抑制作用，从而发挥抗凝血功效。从不同组织和不同物种所获得的肝素其结构是有差异的，而肝素上的特殊五糖序列是与 ATIII 结合的特异位点，因此五糖序列细微的结构变化都会导致对 ATIII 亲和性的改变[4]。肝素和 ATIII 及丝氨酸蛋白酶的相互作用要经历以下几个过程[5]：首先是肝素上的五糖序列与 ATIII 之间的低亲和作用，并诱导 ATIII 构象发生变化，从而促进 ATIII 和肝素发生进一步作用，导致高亲和性复合物的形成。另外，构象的改变导致 ATIII 中的蛋白酶活性结合点暴露，并与目标蛋白酶反应生成中间体。随后，这一中间体显著降低 ATIII 对肝素的亲和力，使肝素在不发生构象改变的条件下与 ATIII 分离，并可恢复催化 ATIII 和目标丝氨酸蛋白

酶发生反应的能力。然而，被固定的肝素与其在自由态中的情况会有所不同。有人认为固定化肝素的部分区域与 AT 结合能力比在溶液中的效果要好，但需要注意的是，将肝素固定到固体表面需要采取适当的方式，以促进对抗凝血酶的吸附和复合物的形成。对 PU、PDMS、PVDF、PLLA、PE、PTFE、PSF 等高分子材料表面肝素化的研究结果表明，肝素化的方法可以显著提高材料的生物相容性，但是这些研究中，有关肝素化表面结构与性能的关系随不同基材和接枝方法等而不尽相同。在此对不同肝素化高分子表面肝素的接枝密度、ATIII 结合效率以及其生物性能进行如下概述。

2. 高分子材料表面肝素化

对常用于医学材料的聚氨酯（PU）表面进行官能化后，肝素可以通过羧基或氨基[6]，也可以通过 PEG 间隔臂[7,8]连接到材料表面上。通过羧基或氨基所偶联的肝素的量在（1.4±0.8）～（2.0±0.13）$\mu g/cm^2$，由发色底物法测定 PU-Hep的活性为（0.059± 0.003）～（0.095± 0.007）IU/cm^2［(23±1.5)%～(25±1.9)%］。这些肝素化 PU 表面上的血浆蛋白的吸附和血小板的活化明显减少，从而血栓形成量也随之减少。因为 PEG 有保持生物分子活性的作用，从理论上讲，肝素通过聚乙二醇（PEG）间隔臂偶联到 PU 上应该比直接接枝的活性更大。但研究表明，虽然血浆复钙化时间提高到 200s，但是通过 PEG 间隔臂接枝的肝素密度只有 1.16～1.3$\mu g/cm^2$，只显示了肝素活性的 10%[7]。费城的一个课题组[9]在 PU 表面接枝聚烯丙胺使其表面富含氨基，然后用普通肝素进一步连接在支链氨基上实现肝素接枝改性。固定到 PU 上的肝素总量用染料标记普通肝素的方法来进行检测，其最大接枝量为（1.11±0.06）μg 肝素/cm^2。抗凝血因子 Xa 活性测试表明，固定肝素的活性只有 20 mIU/cm^2，也就是相同质量自由肝素的 11.7%。这一结果与上面提到的通过 PEG 为间隔臂接枝的结果很相近。他们认为，将肝素以共价键结合到含氨基表面上会降低肝素的活性。此外，他们还认为，提高聚烯丙胺的用量虽然可以提高肝素的接枝密度，但同时由于肝素分子链与更多的羧基进行键合，会导致肝素活性降低。由于血小板因子 PF-4 也是一种能与肝素结合的蛋白，它的结合会降低肝素的抗凝血活性[10]，所以对肝素化表面进行 PF-4 结合活性测试是十分必要的。PF-4 结合到肝素化 PU 表面上的量为（0.14± 0.02）$\mu g/cm^2$，该值与未结合肝素的 PU 相近。由此他们认为，表面的抗凝血性可能会由于结合 PF-4 而减弱[8]。

硅橡胶表面也没有可结合其他分子的活性官能团，可以采用一些方法对其进行官能化后用于后续接枝[11]。瑞典一个课题组用氩等离子体表面改性技术在硅橡胶表面引入 Si—H 键，氨丙基乙烯醚与 Si－H 键由硅氢加成法获得伯胺化官

能表面，然后将肝素通过末端的醛基结合到硅橡胶表面[12]。他们试图通过 XPS 来证明已成功实现肝素的接枝，但由于肝素接枝密度低使表面硫的含量太低以至于没能定量检测到，只是通过其他元素的相对变化来判断肝素已成功接枝。他们认为，表面肝素覆盖量低是由于表面可用于偶联肝素的伯胺密度不够。本章主要作者采用了一种使硅橡胶官能化的有效方法，即在含氢聚甲基硅氧烷单体 $(MeHSiO)_n$ 存在的条件下，通过酸催化平衡使其表面产生高密度的 Si—H 键[11]，然后通过 PEG 间隔臂将肝素结合上去[13]。甲苯胺蓝法检测表面肝素的总量为 0.68 $\mu g/cm^2$。用同位素标记蛋白质的方法检测到肝素化表面从血浆中吸附 AT 的量高达 660 ng/cm^2。发色底物法证明，在肝素化表面上血栓生成速度显著降低，显示了很好的体外抗凝性。

研究者将聚乙烯醇（PVA）水凝胶共价接枝到聚对苯二甲酸乙二酯（PET）上，再将肝素分别用物理包埋和共价接枝的方法固定到表面覆盖有 PVA 的 PET 表面[14]。血浆复钙凝血时间明显延长和血小板吸附量很低，该研究结果说明，这两种方法都能改善膜的抗凝血性能。他们的结果还表明，共价结合肝素法所得到的表面在抑制血小板吸附方面更为有效。

相对于凝血系统来说，抑制补体系统（由 30 余种蛋白质组成，经类似凝血系统的连锁相互反应产生不同的生物学效应）所需的肝素浓度要高得多。为了能调节固定的肝素量和 AT 的结合量，研究者通过在聚氯乙烯表面构建多层肝素层来实现[15]。第一层肝素化表面所得的表面肝素密度为 0.5 $\mu g/cm^2$，AT 吸附量为 2～4 $pmol/cm^2$，构建第二层和第三层肝素化表面后，AT 吸附量上升到 6～19 $pmol/cm^2$。在该研究中，通过 AT 和凝血酶复合物的生成、血小板 α 颗粒中 β-血小板球蛋白的释放、C3a 和末端 sC5b-9 复合物的生成等测试来评估凝血系统、血小板和补体系统的活化。研究结果显示，在相同的表面肝素浓度内，凝血、补体和血小板激活都能被抑制。当 AT 吸附量达到 6～12 $pmol/cm^2$ 时，抗凝血和抑制补体激活的性能有所提高，但超过这一吸附量后变化不大。从这些研究中可以看出，肝素浓度和 AT 吸附量并不是越高越好，但是必须达到一个最低的限度以获取所需的性能。

Michanetzis 等[16]通过两种肝素化技术，即直接法和间接法，比较了四种肝素化的高分子生物材料的血液相容性（硅橡胶、聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯）。直接法包括三步：表面羟基化，随后是表面氨基的生成，最后是肝素的固定，所得的肝素密度为 3.4～9.76 $\mu g/cm^2$，而间接法是戊二醛作为偶联剂与肝素钠作用，所得的肝素密度为 0.53～2.12 $\mu g/cm^2$。虽然间接法接枝的肝素密度低但血小板在其上的吸附量却比直接法肝素化的表面少。他们认为，除肝素密度外，生物材料表面规整的肝素层的形成也是获得良好的血液相容性的原因之一。在 AFM 测试中，间接法所制得的肝素化材料呈树枝形貌，而直接法所制备的肝素

化材料呈点状形貌，未被肝素覆盖的区域可能使血小板发生黏附和聚集。

我们从以上的讨论中可以总结出以下几点：

(1) 肝素化表面的生物相容性与表面肝素浓度密切相关，AT 结合量也是一个至关重要的因素。虽然 AT 结合量的最低限度应在 10 pmol/cm^2 以上，但肝素层的抗凝血活性不一定与固定肝素的量以及 AT 结合量成正比。

(2) 肝素活性在某种程度上取决于肝素是通过羧基还是氨基固定到材料表面上的，由此可以看出固定肝素的结构不可忽略。

(3) 肝素活性与连接肝素所用的间隔臂是否有关尚无定论。

(4) 肝素化表面抗血栓能力的提高主要是由于肝素对 ATIII 的催化作用，但是很多蛋白质都可以与肝素结合，如 PF-4 也是肝素结合蛋白，它会减弱肝素的抗凝血性能。所以，肝素化表面的血液相容性应该是多种肝素结合蛋白质共同作用的结果。

3. 基于肝素的双功能高分子材料表面

为了达到增强肝素化高分子表面生物相容性的目的，研究者们在肝素化的基础上又引入第二重功能。Zhou 等[17]仿效正常血管内壁的内皮细胞抗血栓形成的性能，构建三层膜结构制备了含 NO 释放剂和表面固定的活性肝素的功能高分子涂层。基材第一层为致密的高分子涂层，第二层为混有 NO 供体物质的增塑聚氯乙烯（PVC）或聚氨酯（PU），外层为氨基化高分子层，用于连接肝素。与仅含肝素或 NO 释放剂的高分子表面相比，这种高分子涂层可以极大地提高材料的抗凝血性。不足的是，表面固定肝素的活性在 4.80～6.39mIU/cm^2，相对于前述材料表面来说要低很多，但第二层高分子中 NO 释放量是可控的，通过改变 NO 释放层中 NO 释放剂与高分子的比例可使释放量控制在 5×10^{-11}～60×10^{-10} mol/(cm^2 · min) 之间并可维持 24h 到一周的时间。

由于肝素和 RGD 具有促进细胞黏附和抗血栓形成的性能，而被用于改性材料表面。将肝素和 RGD 接枝到心血管移植物的内壁面上[18]，并在其上种植人内皮细胞，同时在表面上施加 6h 的剪切力。研究结果显示，所检测的样品在前 60min 时，细胞的黏附性均很好，但 6h 以后，RGD/肝素改性的表面比未改性表面显示出更好的细胞黏附性。遗憾的是，该文章中未涉及抗凝血性能的有关测试研究。

通常用白蛋白来钝化表面，Magoshi 等[19]通过可见光诱导光引发聚合，将苯乙烯化白蛋白和苯乙烯化肝素用于接枝反应，可在预先接枝聚丙烯酸的聚氨酯表面形成致密的白蛋白层、肝素层以及它们的混合层。血小板在聚合型白蛋白层、聚合型肝素层以及共聚合层上的黏附显著减少。

肝素和胰岛素可用于改善 PET 表面的血液相容性和内皮细胞的增殖能力[20]。首先用辉光放电等离子体法制备含羧基的 PET，随后接枝丙烯酸，所得的膜偶联上聚乙二醇作为间隔臂，最后链接胰岛素和（或）肝素。PET 改性表面的血液相容性采用体外血栓形成实验、血浆复钙化、活化部分凝血激酶时间、血小板吸附和激活等方法来进行检测。虽然结合到 PEG 改性的 PET 表面上的肝素浓度与胰岛素改性的 PET 上的肝素浓度是不同的，但在血液相容性试验中两种表面没有明显差别。虽然文章中没有出现细胞培养的有关数据，但可以预测，固定胰岛素的这种表面可以加速组织细胞的增殖。

为构建抗黏附和抗菌的多层表面，我国的研究学者[21]通过层层组装，将抗菌剂壳聚糖和防黏剂肝素沉积到氨化 PET 膜上。大肠杆菌的初期黏附以及抗菌实验结果表明，多层表面膜可以有效减少大肠杆菌黏附，并杀死细菌。24h 后多层改性 PET 上细菌的存活率只有 3%～8%。该课题组还报道了将壳聚糖-硝酸银复合物和肝素沉积到 PET 膜表面上[22]。他们的研究结果表明，含纳米银的多层膜可以作为有效抗菌和抗凝血涂层材料。细胞毒性实验表明，含纳米银的多层膜不显示任何细胞毒性。他们认为，含有纳米银的多层膜在医疗器械，尤其是心血管移植物表面改性上具有很大潜力。

4. 肝素和抗凝血因子 III 的复合物（ATH）

如前所述，肝素催化抗凝血酶与凝血因子的结合，是一种很好的抗凝血剂。但表面固定高度负离子化的肝素会吸附各种蛋白质，因此有可能屏蔽肝素上与 AT 的结合位点而直接影响 AT 与肝素的结合，从而直接影响到抗凝血效果。为解决这一问题，可将抗凝血酶-肝素共价复合物（ATH）直接用于改性聚合物表面。这样，就减少了其他蛋白质的影响。

Chan 合成出一种具有显著抗凝血活性的抗凝血酶-肝素共价复合物[23]，体外实验证实 ATH 分子具有抗凝血和抗血栓双重功能[23,24]。他们将 ATH 共价接枝到聚(碳酸酯-氨酯)移植管内壁上[25]，ATH 的接枝密度（$1.98\times10^{-7}mol/m^2$）是 UFH 接枝到活化的聚（碳酸酯-氨酯）表面最大密度的 6 倍。此外，通过在 4℃血液中保存 96h，以及在 4℃灭菌的 0.15mol/L NaCl 中保存 2 个月证明这种接枝表面的稳定性很好。ATH 接枝表面比 UFH 改性表面的血栓形成量明显要低很多。除了 ATH 的高接枝密度外，与 UFH 修饰的表面相比，提高 ATH 化表面抗血栓性能还有几个影响因素：首先，ATH 化的表面不需要经历结合丝氨酸蛋白酶抑制剂和糖胺多糖（glycosaminoglycan，GAG）这一过程，而这一步为速率决定步骤[26]，直接影响抗凝血的效率，ATH 的直接接枝提高了抗凝血效率。其次，在 UFH 中只有 1/3 含有 AT 高亲和结合位点[27]，UFH 化表面在结

合 AT 时更依赖于 AT 所处的外部条件。与此同时，另外 2/3 不含五糖序列的阴离子化肝素链可以吸附一系列蛋白质，这不仅会影响 AT 与肝素的结合，而且结合的其他蛋白质还可能产生副反应[25]。再次，ATH 复合物中共价结合的 AT 不能与肝素分离从而处于永久活化状态，这就意味着 ATH 中抗凝血酶对于凝血酶和 Xa 来说一直处于激活的构象，有利于长效抗凝血活性的形成。

另外，研究者还将 ATH 共价连接末端含有可聚合双键的 PEG，然后与聚氨酯表面涂层中的单体和引发剂混合物共聚合，形成高度交联的 ATH 化表面[28,29]。ATH 改性表面比未改性或是肝素改性表面的亲水性好，并且不容易结合血液蛋白。作者认为，ATH 改性表面的亲水性有利于抗血栓能力的提高[30]。兔体内测试显示，ATH 改性的导管在 240min 内无血栓形成，而未改性或肝素改性的导管平均凝固时间分别为 78min 和 56min。另外，其他的测试还发现，在未改性导管和肝素改性导管上有相当多的蛋白质和细胞沉积，而在 ATH 改性的表面上相对要少一些[29]。

5. 今后的研究趋势

以前所有利用硫酸酯化糖类进行类肝素物质的设计都是基于这样一个事实：特殊的硫酸酯化五糖序列是抗凝血酶的结合位点。所以，设计类肝素物质的基本假设就是分子必须基于多糖类，并且要具有多个磺酸基。这同样也对我们进行表面改性有指导作用。但是 Desai[31,32]证明，在没有糖化物存在的情况下，抗凝血酶也是有可能被激活的，而且分子完全不含磺酸基，单羧基便可以有效激活抗凝血酶[33]。抗凝血酶对 PAA（聚丙烯酸）的亲和力与对三糖序列 DEF（特殊五糖序列 DEFGH 中的一部分）的亲和力类似，这一现象表明具有适当电荷密度的多个羧基可提供足够的能量来结合抗凝血酶。由 PAA 所引起的对因子 Xa 和凝血酶的抑制加速，是通过 pH 为 6.0 和 pH 为 7.4 条件下抗凝血酶对凝血酶和因子 Xa 的二级速率常数来衡量的。在最长链上因子 Xa 的抑制加速是三糖 DEF 的 284 倍，是 DEFGH 的 300 倍。由 PAA 所引起的抑制加速达到 1392 倍，比全长序列肝素（接近 400 倍）要低，而比低亲和力的肝素（60 倍）高很多。这些研究并不能说明 PAA 可以作为体内抗凝血剂，也不能说明用 PAA 改性表面就一定具有抗凝血性，然而它们可以证明：有机的、未硫酸酯化的、非糖类的分子同样可以结合和激活抗凝血酶，以加速对凝血酶和因子 Xa 的抑制。这一发现对于设计和制备新的非肝素改性生物相容性表面具有重要意义。所如何使表面能有效催化抗凝血因子与凝血因子的结合活性的同时，能避免与其他蛋白质结合所引起的副反应是抗凝血表面制备的一个具有挑战性课题。

参 考 文 献

[1] Wendel H P, Weber N, Ziemer G. Increased adsorption of high molecular weight kininogen to heparin-coated artificial surfaces and correlation to hemocompatibility, Immunopharmacology, 1999, 43 (2～3): 149～153

[2] Wendel H P, Ziemer G. Coating-techniques to improve the hemocompatibility of artificial devices used for extracorporeal circulation: review article, Eur J Cardiothoracic Surg, 1999, 16 (3): 342～350

[3] Sanchez J, Elgue G, Riesenfeld J, Olsson P. Inhibition of the plasma contact activation system of immobilized heparin: relation to surface density of functional antithrombin binding sites, Biomed Mater Res, 1997, 37 (1): 37～42

[4] Lindhart R J, Claude S. Heparin: structure and activity. J Med Chem, 2003, 46: 2551～2564

[5] Capila I, Linhardt R J. Heparin-protein interactions, Angew Chem Int Ed, 2002, 41 (3): 391～412

[6] Kang I K, Kwon O H, Kim M K, Lee Y M, Sung Y K. *In vitro* blood compatibility of functional group-grafted and heparin immobilized polyurethanes prepared by plasma glow discharge, Biomaterials, 1997, 18 (16): 1099～1107

[7] Kang I K, Seo E J, Huh M W, Kim K H. Interaction of blood components with heparin-immobilized polyurethanes prepared by plasma glow discharge. J Biomater Sci Polym Ed, 2001, 12 (10): 1091～1108

[8] Bae J S, Seo E J, Kang I K. Synthesis and characterization of heparinized polyurethanes using plasma glow discharge, Biomaterials, 1999, 20 (6): 529～537

[9] Alferiev I S, Connolly J M, Stachelek S J, Ottey A, Rauova L, Levy R J. Surface heparinization of polyurethane via bromoalkylation of hard segment nitrogens, Biomacromolecules, 2006, 7 (1): 317～322

[10] Slungaard A. Platelet factor 4: a chemokine enigma, Int J Biochem Cell Biol, 2005, 37 (6): 1162～1167

[11] Chen H, Zhang Z, Chen Y, Brook M A, Sheardown H. Protein repellant silicone surfaces by covalent immobilization of poly(ethylene oxide), Biomaterials, 2005, 26 (15): 2391～2399

[12] Olander B, Wirsen A, Albertsson A C. Silicone elastomer surface functionalized with primary amines and subsequently coupled with heparin, Biomacromolecules, 2003, 4 (1): 145～148

[13] Chen H, Chen Y, Sheardown H, Brook M A. Immobilization of heparin on a silicone surface through a heterobifunctional PEG spacer, Biomaterials, 2005, 26 (35): 7418～7424

[14] Li Y, Neoh K G, Kang E T. Poly(vinyl alcohol) hydrogel fixation on poly(ethylene terephthalate) surface for biomedical application, Polymer, 2004, 45 (26): 8779～8789

[15] Andersson J, Sanchez J, Ekdahl K N, Elgue G, Nilsson B, Larsson R. Optimal heparin surface concentration and antithrombin binding capacity as evaluated with human nonanticoagulated blood in vitro, J Biomed Mater Res, 2003, 67A (2): 458～466

[16] Michanetzis G P, Katsala N, Missirlis Y F. Comparison of haemocompatibility improvement of four polymeric biomaterials by two heparinization techniques, Biomaterials, 2003, 24 (4): 677～688

[17] Zhou Z, Meyerhoff M E. Preparation and characterization of polymeric coatings with combined nitric oxide release and immobilized active heparin, Biomaterials, 2005, 26 (33): 6506～6517

[18] Salacinski H J, Hamilton G, Seifalian A M. Surface functionalization and grafting of heparin and/or RGD by an aqueous-based process to a poly(carbonate-urea) urethane cardiovascular graft for cellular engineering applications, J Biomed Mater Res A, 2003, 66 (3): 688～697

[19] Magoshi T, Matsuda T. Formation of polymerized mixed heparin/albumin surface layer and cellular adhesional responses, Biomacromolecules, 2002, 3 (5): 976～983

[20] Kim Y J, Kang I K, Huh M W, Yoon S C. Surface characterization and *in vitro* blood compatibility of poly(ethylene terephthalate) immobilized with insulin and/or heparin using plasma glow discharge, Biomaterials, 2000, 21 (2): 121～130

[21] Fu J, Ji J, Yuan W, Shen J. Construction of anti-adhesive and antibacterial multilayer films via layer-by-layer assembly of heparin and chitosan, Biomaterials, 2005, 26: 6684～6692

[22] Fu J, Ji J, Fan D, Shen J. Construction of anti-adhesive and antibacterial multilayer films via layer-by-layer assembly of heparin and chitosan-silver ions complex, J Biomed Mater Res, 2006, 79A (3): 665～674

[23] Chan A, Berry L, OBrodovich H, Klement P, Mitchell L, Baranowski B, Monagle P, Andrew M. Covalent antithrombin-heparin complexes with high anticoagulant activity, J Biol Chem, 1997, 272 (35): 22111～22117

[24] Berry L, Stafford A, Fredenburgh J, OBrodovich H, Mitchell L, Weitz J, Andrew M, Chan A K. Investigation of the anticoagulant mechanisms of a covalent antithrombin-heparin complex J Biol Chem, 1998, 273 (52): 34730～34736

[25] Klement P, Du Y J, Berry L, Andrew M, Chan A K. Blood-compatible biomaterials by surface coating with a novel antithrombin-heparin covalent complex, Biomaterials, 2002, 23 (2): 527～535

[26] Pletcher C H, Nelsestuen G L. The rate-determining step of the heparin-catalyzed antithrombin/thrombin reaction is independent of thrombin, J Biol Chem, 1982, 257 (10): 5342～5345

[27] Hatton M W, Berry L R, Machovich R, Regoeczi E. Tritiation of commercial heparins by reaction with NaB_3H_4: chemical analysis and biological properties of the product, Anal Biochem, 1980, 106 (2): 417～426

[28] Klement P, Du Y J, Berry L R, Tressel P, Chan A K. Chronic performance of polyurethane catheters covalently coated with ATH complex: A rabbit jugular vein model, Biomaterials, 2006, 27 (29): 5107～5117

[29] Du Y J, Brash J L, McClung G, Berry L R, Klement P, Chan A K. Protein adsorption on polyurethane catheters modified with a novel antithrombin-heparin covalent complex, J Biomed Mater Res, 2007, 80 (1): 216～225

[30] Du Y J, Klement P, Berry L R, Tressel P, Chan A K. In vivo rabbit acute model tests of polyurethane catheters coated with a novel antithrombin-heparin covalent complex. Thromb Haemost, 2005, 94 (2): 366～372

[31] Gunnarsson G T, Desai U R. Designing small, nonsugar activators of antithrombin using hydropathic interaction analyses, J Med Chem, 2002, 45 (6): 1233～1243

[32] Gunnarsson G T, Desai U R. Exploring new non-sugar sulfated molecules as activators of antithrombin, Bioorg Med Chem, 2003, 13 (4): 679～683

[33] Monien B H, Cheang K I, Desai U R. Antithrombin activation by nonsulfated, non-polysaccharide organic polymer, J Med Chem, 2005, 48 (4): 1269～1273

荧光光谱法在生物大分子识别中的应用

陈旭东　章明秋

（中山大学　化学与化学工程学院　聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室　广州　510275）

生物体含有包括 DNA 和蛋白质在内的生物大分子，“辨识身份”并“看清”它们的真实面目，是科学家们长久以来追逐的梦想。特别是当人类基因组图谱以及其他一些生物基因组图谱被成功破译以后，生命科学和生物技术将进入后基因时代，这一时代的重点课题主要是破译基因的功能，破译蛋白质的结构和功能，破译基因如何控制合成蛋白质，蛋白质又是怎样发挥生理功能以及当蛋白质彼此协同作用时，蛋白质分子的表象和蛋白质结构如何发生变化等。在这些研究领域中，生物大分子的识别方法和技术就显得非常重要，生物大分子的分子识别引导着所有生理过程中生物大分子之间的选择性相互作用，它不仅帮助我们更深刻地理解生物大分子之间的相互作用，而且也为设计治疗分子病的酶抑制剂提供选择，甚至可以丰富人类分子设计知识[1]。

当今生命科学正在从描述性、实验性科学向定量科学过渡，其发展的主流和带头学科是分子生物学，它主要研究生物大分子的结构与功能，而在众多的生物大分子中，研究焦点又集中在蛋白质和核酸分子结构与功能的研究上。这是由于蛋白质和核酸这两种生物大分子是千差万别的多层次的生命现象中最本质而又高度一致的物质基础。目前，生物大分子研究中大量的工作围绕着蛋白质展开。蛋白质分子的生物活性、柔性与生物分子中原子的运动状态有关，蛋白质的运动主要有两类：一类是蛋白质内原子或原子团的振动、热运动涨落；另一类是构象变化的运动。前者的运动速度很快，在皮秒范围内；后者的运动速度很慢，在毫秒范围内[2]。蛋白质构象对生物大分子的活性有直接的影响。因此，对生物大分子的识别主要包括：①生物大分子结构信息（生物大分子的体积、质量、形状、非折叠链的分布、生物大分子中的原子成分以及特定原子所处的位置分布等）；②生物大分子动力学运动的信息，包括生物大分子的运动状态及其动力学行为。

除了生物大分子的结构外，对生物大分子功能的了解更有吸引力。由于蛋白质的结构和功能都与氢原子的行为密切相关，因此研究蛋白质中氢原子的位置、运动状态及其动力学行为是研究生物大分子的运动、进而研究其功能的必需手段。

目前，已有的生物大分子识别方法主要包括 X 射线结晶分析、核磁共振、质谱、电子衍射、中子衍射、色谱法、紫外-可见吸收光谱、圆二色性谱（CD 谱）、表面等离子体共振、共振瑞利散射和荧光光谱方法等。

在这些方法中，X 射线结晶分析方法最常用于蛋白质结构分析，已知的上千种蛋白质分子的结构基本上都是通过 X 射线结晶分析得到的，这种方法是基于蛋白结晶对 X 射线的衍射作用实现的，其明显缺陷在于不能分析溶液，而这恰是蛋白质真实的生存环境。

质谱测定分析法是化学领域中非常重要的一种分析方法，它通过测定样品中物质的质量来识别物质的类别，但长期以来科学家只能将它用于分析小分子和中型分子，应用在毒品检测、食品控制和环境分析等领域，而对于生物大分子的分析，却长期面临着如何从液态中分离带电分子并使之在气态中悬浮的技术困难。美国科学家约翰·芬恩发明的电喷雾质谱技术（ESI）和日本科学家田中耕一发明的软激光解吸附质谱技术（SLD）极好地解决了这个问题，芬恩对成团生物大分子施加强电场，从而得到细小悬浮的带电离子，而田中耕一则利用软激光解吸附技术，即在样品能量、结构及化学环境等条件适宜的情况下，用激光照射成团的生物大分子，这些分子吸收足够多的入射光能量后，崩解成悬浮的碎片离子。这两项发明都成功地使生物大分子得以完整分离，同时其也被电离，为生物大分子的进一步分析奠定了基础。

核磁共振法的独到之处在于能够在溶液中进行测定，也就是在最接近分子自然生理状态的条件下进行测定，这与 X 射线晶体分析技术形成鲜明对照。核磁共振法的另一大特点是它还能显示分子中未折叠灵活肽段的结构，并提供其灵活性、动力性以及如何沿蛋白链变化的信息。此外，核磁共振技术也能用于其他生物大分子（如 DNA 和 RNA）的结构和动力学的研究。

在蛋白质等大分子识别中，中子衍射技术也是一种有效的方法。在中子散射实验中，中子源产生的热中子，通过速度选择和准直后得到单色的入射中子束，该中子束再在样品上引起散射。中子衍射是一种研究生物大分子结构及动力学运动规律的重要手段。一般中子的波长约在 1 nm 量级。通过测量散射中子的强度函数可以得到生物大分子的体积、质量、形状、回转半径、生物大分子中的原子成分、特定原子所处的位置及分布、生物大分子动力学运动的信息等；同时，测量中子在生物样品上的动量和能量转移，可以得到动力学结构因子。

此外，紫外-可见吸收光谱、CD 谱、表面等离子体共振和共振瑞利散射也是对目前生物大分子识别方法的一些有益补充。色谱方法，特别是亲和色谱方法，不仅可用于辅助设计生物特异性亲和基质，也可用于研究大分子之间的作用性能。

与前面提到的手段不同，荧光光谱是一种电子发射光谱，各种分子结构和分

子微环境决定了分子的荧光特性。荧光光谱法能提供包括激发光谱和发射光谱以及荧光强度、量子产率、荧光寿命、荧光偏振等在内的许多物理参数，这些参数反映了分子的多种特性，通过它们可以得到被研究对象分子更多的信息。由于荧光光谱方法应用于生物大分子识别时呈现出很高的灵敏度，具有测量过程不破坏研究体系的平衡状态且可以进行实时监测等优点，目前正受到人们越来越多的关注。

实际用于生物大分子识别的荧光光谱方法包括荧光关联谱法、荧光共振能量转移法、荧光探针方法（包括有机染料探针、量子点纳米探针、分子灯塔纳米探针、活细胞分子探针）等，如果将荧光光谱方法与分子印迹技术结合起来，还可以进一步有效地研究生物大分子结构以及分子间相互作用。

综合来看，荧光光谱方法是一种应用范围广、很有发展前景的生物大分子识别技术。本章就荧光光谱识别生物大分子的分子机理、特点以及在生物大分子识别中的应用进展做一综述。

1. 荧光关联谱学

荧光关联谱（fluorescence correlation spectroscopy，FCS）是近几年发展很快的一种新兴的单分子检测技术，它测定溶液中微区内（$\leqslant 10^{-15}$ L）少量发光物质因布朗运动或化学反应而产生的荧光涨落信号，利用微区内发光分子的荧光涨落获得有关荧光分子浓度、荧光分子扩散速度等信息，分析产生涨落的物理机理[3]，进而表征发光物质的结构、所处的微环境以及微观相互作用等[4]。

1.1 理论分析[5,6]

溶液的荧光强度与其浓度成正比，在选定微区内平衡时记录的荧光信号强度也与其中的荧光分子数成正比。对于处于宏观平衡的溶液体系，由于热力学效应等，微观上可认为其处于动态平衡状态。在一个微小的荧光激发区域中，荧光分子由于扩散运动进入或离开微区的分子数目总是在其平衡值附近发生变化，因而导致荧光信号强度也不断发生变化（即产生荧光的涨落现象），使其成为时间的函数。

FCS 方法通过对荧光涨落信号进行相关分析，了解影响荧光涨落特性的各种过程，从中可以获得自关联函数，进而得到发光分子的微观浓度和扩散系数，并获得与这些过程有关的一些参数，如扩散粒子的组分、浓度等，以及各组分经历的物理过程、化学过程、生物过程动力学参数等。

如图 1 所示，FCS 分析分子扩散通过一个小体积所引起的荧光涨落，该激发体积由聚焦激光束决定。在 FCS 测量中，首先记录荧光强度随时间的变化，

然后利用自相关函数 $G(\tau)$ 描述荧光强度起伏的归一化变化，从而给出信号的自相关时间特性。根据自相关函数曲线，人们可以求出分子在激发体积内停留的特征时间（τ_d）以及其他特征参数。如图 2 所示，自相关曲线幅度的倒数表示激发体积内的分子数目，高浓度条件下单个分子起伏和低浓度幅度产生的涨落很容易被掩盖掉。相反，观测体积内几个分子产生的荧光涨落就可以引起较明显的相关幅度。

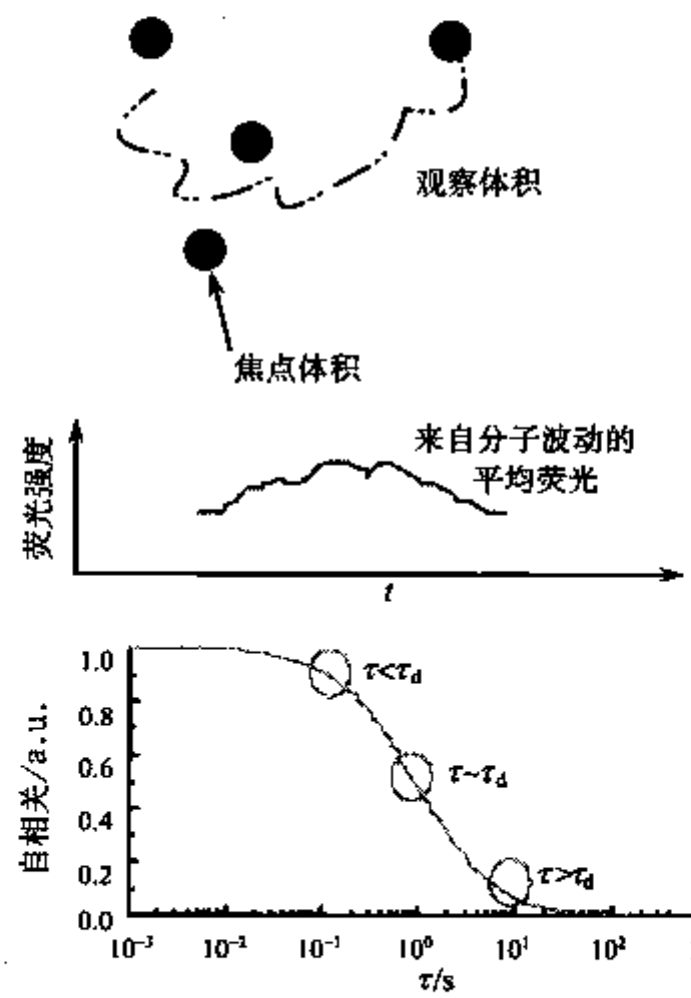


图 1　分子扩散通过一个小体积所引起的荧光强度随时间的变化

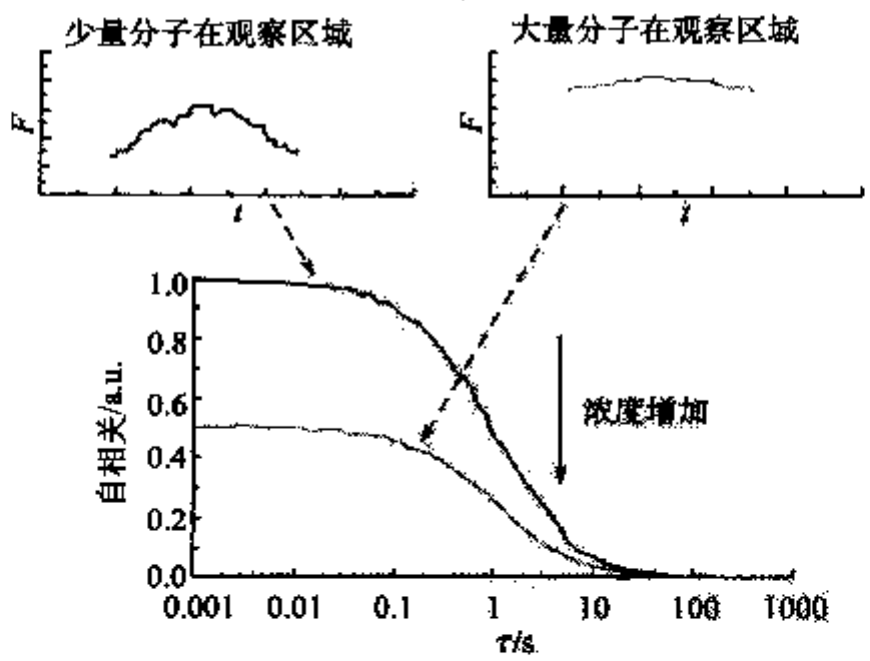


图 2　浓度对自相关曲线的影响

在选定微区内，荧光分子的扩散（或由于化学反应）导致进入或离开微区的分子数目发生变化，因而使荧光信号强度 $F(t)$ 不断变化（即产生荧光的涨落现象），微区内荧光分子数在任一时间 t 的变化导致荧光强度的涨落值为

$$\delta F(t) = F(t) - \langle F(t) \rangle \tag{1}$$

将荧光涨落与迟延时间 τ 用归一化自相关函数（normalized autocorrelation function）$G(\tau)$ 关联：

$$G(\tau) = \frac{\langle \delta F(t) \delta F(t+\tau) \rangle}{\langle F(t) \rangle^2} \tag{2}$$

式中，〈〉为时间平均值；$\delta F(t)$ 为任一时间 t 的荧光涨落；$\delta F(t+\tau)$ 为经迟延时间 τ 后的荧光涨落。当 $\tau = 0$，$G(0) = \langle \delta F(t)^2 \rangle / \langle F(t) \rangle^2$，表示荧光强度的相对涨落程度。由于 $\delta F(t)$ 正比于 $\delta N(t)$[$N(t)$ 代表 t 时间时微区内的分子数目]，由统计学理论可得

$$G(0) = \frac{\langle \delta F(t)^2 \rangle}{\langle F(t) \rangle^2} = \frac{\langle \delta N(t)^2 \rangle}{\langle N(t) \rangle^2} = \frac{1}{\langle N \rangle} \tag{3}$$

式（3）表明 $G(0)$ 是照射微区内分子数目的倒数。此外，照射微区的有效体积为

$$V_{\text{eff}} = \frac{\langle N \rangle}{\langle C \rangle} = \frac{1}{G(0)\langle C \rangle} \tag{4}$$

式中，$\langle C \rangle$ 为样品的统计平均浓度。在实验中，$\delta F(t)$ 与 $\delta N(t)$ 成正比，但它们之间的比例系数 φ（探测灵敏度）是位置矢量 r 的函数，由光学系统决定，即

$$\delta F(r,t) = \varphi(r)\delta N(r,t) = \varphi(r)\delta C(r,t)\mathrm{d}r \tag{5}$$

其中 δC（r，t）是位置为 r 时浓度的变化。

将式（5）代入式（2）可得

$$G(\tau) = \frac{\iint \varphi(r)\varphi(r')\langle \delta C(r,t)\delta C(r',t+\tau) \rangle \mathrm{d}r\mathrm{d}r'}{\langle C \rangle \left[\int \varphi(r)\mathrm{d}r \right]^2} \tag{6}$$

当采用激光作激发光源时，经共焦显微镜照射到样品上的激光束成典型的三维高斯分布，其径向和轴向半径分别设为 ω_0 和 z_0（定义为激光强度下降到 $1/e^2$ 时的距离），则分子扩散系数为

$$D = \frac{\omega_0}{4\tau_d} \tag{7}$$

式中，τ_d 为荧光分子的特征扩散时间常数，定义为 $G(\tau)$ 下降到 $G(0)/2$ 时的 τ 值。对于自由扩散分子，式（6）可转换为

$$G(\tau) = \frac{1}{\langle N \rangle} \cdot \frac{1}{(1+\tau/\tau_d)} \cdot \frac{1}{\sqrt{1+(\omega_0/z_0)^2\tau/\tau_0}} \tag{8}$$

如果再考虑背景荧光以及分子在三线态时的弛豫行为，则式（8）变为[2,7]

$$G(\tau)=\frac{1}{\langle N\rangle}\cdot\left(1-\frac{I_B}{I_{tot}}\right)^2\cdot\left(1+\frac{Te^{-\tau/\tau_{triplet}}}{1-T}\right)\cdot\frac{1}{(1+\tau/\tau_d)}\cdot\frac{1}{\sqrt{1+(\omega_0/z_0)^2\tau/\tau_0}} \tag{9a}$$

式中，I_B和I_{tot}分别为背景和总的荧光强度；T为分子处于三线态时的百分含量；$\tau_{triplet}$为三线态的衰减时间常数（decay time constant）。若溶液中有m种不同的荧光粒子，得到的总自相关函数就是每种粒子自相关函数加权平均之和，即

$$G(\tau)=\frac{1}{\langle N\rangle_{ges}}\cdot\left(1-\frac{I_B}{I_{tot}}\right)^2\cdot\left(1+\frac{Te^{-\tau/\tau_{triplet}}}{1-T}\right)\cdot\sum_{j=1}^{m}\Phi_j\frac{1}{(1+\tau/\tau_d^j)}\cdot\frac{1}{\sqrt{1+(\omega_0/z_0)^2\tau/\tau_d^j}} \tag{9b}$$

其中

$$\Phi_j=\frac{Q_j^2n_j}{\left(\sum_{j=1}^{m}Q_jn_j\right)^2} \tag{9c}$$

式中，Φ_j为第j个粒子的权重因子；Q_j为其量子效率；$n_j=\langle N_j\rangle/\langle N\rangle_{ges}$为相对分子分数。如果分子只在$X$-$Y$平面扩散，式（8）可相应简化为

$$G(\tau)=\frac{1}{\langle N\rangle}\cdot\frac{1}{(1+\tau/\tau_d)} \tag{10}$$

1.2 实验装置

如前所述，荧光关联谱技术记录的荧光分子涨落，是由荧光分子扩散进入和离开一个小的激发体积造成的，其中激发体积由聚焦激发激光决定[7]。激发体积内分子发射的荧光强度是通过记录一个个光子获得的。荧光关联谱实验装置如图3所示，激光器产生的激发光经双色镜反射进入显微镜物镜，并聚焦在样品上，产生的荧光经同一物镜收集后穿过双色镜和发射滤光片，再用透镜聚焦，穿过置于焦点处的针孔进入探测器。荧光关联谱实验需要根据不同的染料体系选择不同的激发波长（激光器）。

1.3 应用

为了揭示生物大分子的工作过程，了解生物分子的机动性和相互作用很必要，这方面正是荧光关联谱应用最多的一个领域。

研究发现，不仅膜结合蛋白表现出非均匀扩散，而且脂质体在自然细胞膜中也表现出与正常均匀扩散的偏离[8]，这可能是在蛋白质折叠和展开过程中，扩散系数逐渐变化造成的。这种扩散分析对于生物大分子工作过程的研究具有重要意

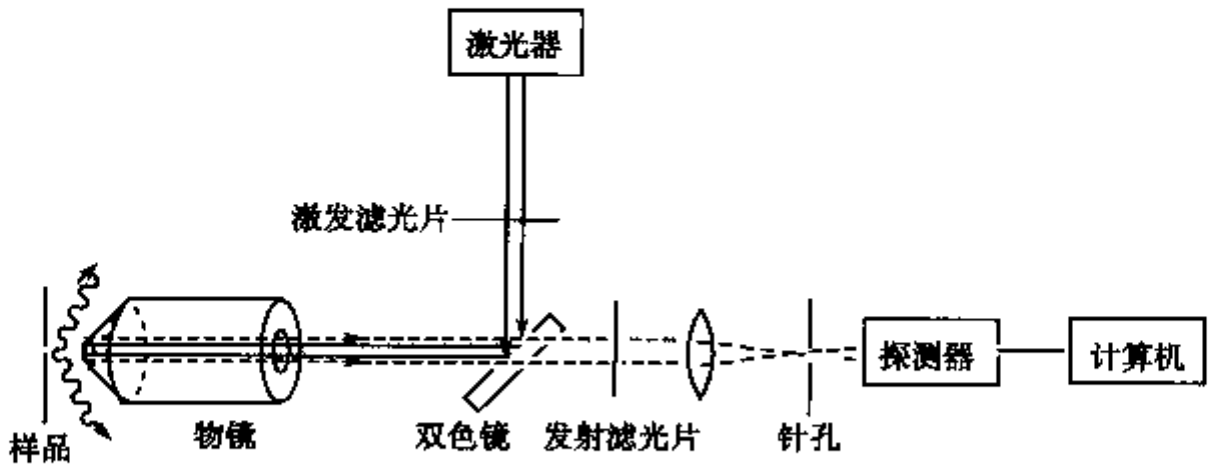


图 3 荧光关联谱实验装置示意图

义。很多生物体系都是不同大小和不同荧光特性物质的异质混合物，大量的FCS研究应用都集中在由于分子间（如配体和受体间，多肽和脂质体间，DNA和RNA间等）相互作用而产生流体力学体积（hydrodynamic volume）的巨大变化上。蛋白质-蛋白质以及蛋白质-配体间相互作用特别适合用FCS方法来进行研究。在腺苷三磷酸（ATP）和酶α-亚单元二聚过程中，用FCS方法测得离解常数<0.2nmol/L[9]。

Dorn研究小组用荧光关联光谱单分子检测法，测定了组氨酸标记肽与金属螯合脂成对形成时的结合常数[10]，与荧光共振能量转移法（FRET）的研究结果一致。他们在研究DNA寡核苷酸杂合子与原核转录活化蛋白NtrC的作用时发现，两个NtrC二聚体与DNA杂合子的两个位点结合无协同性。Orden等采用双光子激发对流动样品流中的单个DNA片段进行了测定，证明核酸混合物中不同尺寸DNA片段可用其单个分子的荧光爆发尺度来进行区分[11]。

Rauer等研究了α-金环蛇毒素与Torpedo californica乙酰胆碱受体的相互作用，发现当神经递质乙酰胆碱的浓度小于1mmol/L时，只结合一个乙酰胆碱分子；当其浓度大于0.1mol/L时结合两个分子[12]。Pack等研究了apo-α-乳白蛋白、胃蛋白酶以及apo-细胞色素c与chaperonin GroEL蛋白的结合过程[13,14]。Xu等研究了对转铁蛋白与人转铁蛋白受体、单链DNA与六聚DNA-螺旋酶Rep A的作用动力学[15]。Wennmalm小组用PCR扩增方法，以一端标记四甲基罗丹明（TMR），另一端标记生物素的217bp DNA片段，黏附在涂覆了链霉亲和素的玻璃片上，发现单个DNA分子的构象波动类似于在细胞膜单离子通道中的构象波动[16]。文献[17]采用这种技术在一个特制的96#阵列芯片上进行了基因表达分析，进而指出荧光互相关光谱在PCR产物的研究中有重要用途。Wachsmuth等研究了绿色荧光蛋白变异种EGFP和EGFP-β-半乳糖苷酶融合蛋白（fusion protein）在活细胞内的扩散[18]。

对于生物大分子相互作用的确定，目前FCS的应用大多集中在相对大时间

尺度的反应上，这种大时间尺度的反应可用连续 FCS 监测技术跟踪，得到 FCS 自相关曲线，这些曲线可以明确反映扩散时间、分子亮度或浓度等。理想的测试体系通常由一个标记的小配体和一个相对较大的非标记配对物组成，基于分子的扩散时间与质量几乎成立方根的关系，二者的质量之比最好达到一个数量级[19]。

Barbara 等结合流动仓方法和荧光相关谱研究了核酸/蛋白质相互作用对 HIV-1 逆转录酶核糖核酸重排的影响[20]，将核壳体蛋白/核酸混合以充分控制核壳体蛋白在不可逆退火条件下的聚集，发现反式激活应答元件（TAR）反应物以具有动态二级结构的多重核壳体蛋白包覆的单发夹结构为主，退火过程中两个发夹（其中，一个或两个发夹处于“Y”形构象结构）形成复合物，从而发生退火成核。

荧光起伏亮度为蛋白质在平衡条件下细胞间蛋白质相互作用提供了信息。Muller 等通过亮度分析研究了含两个用 CFP 和 YFP 标记的蛋白质的复合物的化学计量[21]。亮度作为标记蛋白比率的函数与亮度滴定实验结合，能充分定量表征蛋白质复合物的组成。通过选择不同激发波长以及同时激发以 CFP 和 YFP 标记的蛋白质，可以鉴别蛋白质复合物的结构。这种亮度分析还可作为蛋白质在细胞中相互作用的定量分析的手段。

蛋白质在细胞环境内会进行折叠和运动，蛋白质折叠的初期步骤表现为折叠多肽链上氨基酸残基之间的相互接触。Neuweiler 等研究了多肽链动力学运动[22]，利用快速 FCS 方法测定色氨酸对嗪生色团 MR121 的荧光猝灭，得到由氨基乙酸和丝氨酸重复单元组成的多肽链的尾-尾接触形成折叠的速率，该多肽的末端嵌入了嗪生色团 MR121 和色氨酸。他们还研究了溶剂黏度和温度对接触形成速率的影响，发现链间扩散是一个由熵控制的纯扩散过程。

Oyama 等报道了一种新的含亚氨基的噁唑霉素衍生物和一种荧光染料与蛋白质的共价键偶合方法[23]，亚氨基标记的蛋白质可用链锁状球菌抗生素蛋白种子通过亲和纯化方法进行高度纯化。研究结果表明，纯化的标记蛋白适用于蛋白质-蛋白质相互作用的 FCS 定量分析，而且利用核苷序列资源可进一步了解蛋白质的功能。

使用荧光关联光谱法进行的生物分子识别在疾病诊断领域有重要应用价值，这种方法主要检测疾病（特别是传染病）初期阶段的微量致病物质，将链扩增技术与 FCS 结合是目前最为行之有效的方法。Berland 采用双色荧光关联光谱，对低至 1×10^{-15}mol/L 的朊病毒蛋白聚集体进行了超灵敏检测，并用于朊病毒疾病的诊断[24]。Schwille 等将 FCS 与 NASBA（一种不同于 PCR 的等温核酸扩增技术）结合起来，对 HIV-1 RNA 分子的扩增进行了在线监测[25]，可以检测到的初始 HIV 病毒浓度为 10^{-18}mol/L（1000 分子/mL 血浆），该方法还可用于乙肝、丙肝以及非典型性肺炎（SARS）病毒的快速灵敏检测。Lu 等也利用类似技术，

研究了 DNA 损伤识别中非共价 DNA-蛋白质相互作用的单分子构象动力学过程[26]。

1.4 荧光关联谱法的特点

现有的研究结果表明，荧光关联谱法具有以下优点：①灵敏度高，测量时不破坏研究体系的平衡状态，可进行实时监测。由于在采用单光子激发时，很多生物分子在短波长激光照射下会发生光漂白（photobleaching），因此近几年又发展了双光子激发技术，已在荧光相关光谱的研究中发挥重要作用[27]。双光子激发多采用红外光或近红外光，由于生物分子、细胞和组织在该波长区内光损伤小、自荧光较少，因而特别适用于生物体系分析。②分析速度极快，一个样品的分析时间为 2～30 s，加上其超高灵敏度（单分子水平），该方法特别适合高通量筛选，可大大提高筛选效率。③只需一个激发光源，即可同时激发两种光谱以分开不同的荧光探针，从而解决了单光子激发中需要采用两个激发光源、分别激发不同荧光探针带来的准值和小孔的难题[28]。

然而，该方法也有明显的局限性，如目前对不同染料的双光子激发光谱测定十分困难。此外，超快脉冲激光系统十分昂贵。

1.5 荧光关联谱的发展趋势

近年来，设备硬件和软件的迅速发展为 FCS 方法在生物和化学中的应用开辟了新的发展之路。荧光关联谱将在以下几个方面得到进一步发展：①具有增强量子效率的检测器的出现，将进一步推动单分子和 FCS 的研究。②优化集成光学几何学将极大地提高检测效率。③基于 FCS 中激发光强度的限制，测定过程中的激发光束必须非常稳定，这个问题将可以通过激光扫描显微方法得到解决。④作为 FCS 技术的扩展，荧光互相关谱（fluorescence cross-correlation spectroscopy，FCCS）分析已开始用于研究溶液中光谱分离的两种不同成分的附属运动和相互作用。这方面的最新进展是利用荧光互相关谱在线检测三重复合体中分子相互作用[29]，从而有可能首次同时检测到细胞中三个分子的相互作用。

随着生命科学的发展、荧光关联光谱技术的日趋完善以及商品化专用仪器的陆续问世，荧光关联光谱单分子检测方法在生命科学中的应用也会越来越广，与其他技术的联用，将进一步拓展该技术在纳米材料、环境科学等领域研究中的应用。

2. 荧光共振能量转移法

2.1 基本原理

荧光共振能量转移（fluorescence resonance energy transfer，FRET），也称为非辐射能量转移，是一种荧光物质通过荧光能量转移的现象。FRET 广泛用于研究生物系统（包括构象改变和自组装）在低浓度和短时间尺度内的动态过程[30]。这种方法可以检测到纳摩尔级相互作用的物质，而常规 NMR 分析方法只能检测到毫摩尔级浓度。

荧光共振能量转移的原理是由一对合适的物质构成一个能量供体（D）和能量受体（A）对，能量受体可以是荧光物质，也可以是只有吸收光而无发射光的荧光猝灭剂。以 D 的激发光激发，D 由基态跃迁到激发态之后，由于偶极-偶极相互作用，D 激发态能量 $h\nu$ 就有可能以非辐射的形式有效地被传递至 A，而后 A 通过发射出光子而弛豫，此时 D 荧光减弱而 A 荧光增强[31,32]。

荧光共振能量转移不仅与供体和受体之间的距离有关，而且与它们的光谱特性有关。供体和受体间发生能量转移，必须满足以下条件：①供体的发射光谱和受体的吸收光谱有交叠。②供体和受体之间的距离适当，二者相隔距离通常要求在 1～10nm 内。因为在满足条件①的基础上，二者的分子必须足够近，供体的分子发射光才能激发受体分子。

两个发色团之间的能量转移效率与它们之间的空间距离的 6 次方成反比[33]，即

$$\eta = \frac{r^{-4}}{r^{-4} + r_0^{-6}} \tag{11}$$

式中，η 为能量转移的效率；r 为 D 与 A 之间的距离；r_0 为 Först 半径，是能量传递效率为 50%时 D-A 间的距离，对于特定的供体-受体对，r_0 可视为常数。实验中，通常测定受体 A 存在和不存在情况下供体 D 的荧光强度。当 D 被激发后，发生 FRET 可导致供体稳态荧光强度的下降，即

$$I_{d+a} = I_{d-a} - \eta I_{d-a} = I_{d-a}(1-\eta) \tag{12}$$

式中，I_{d+a} 为 A 存在时 D 发射的荧光强度；I_{d-a} 为 A 不存在时 D 发射的荧光强度；ηI_{d-a} 为通过 FRET 从 D 损失的能量。当有选择性地激发 D 时，A 发射的荧光强度 I_{d+a} 可表示为

$$I_{d+a} = \frac{\varphi_A}{\varphi_D}\eta I_{d-a} \tag{13}$$

式中，φ_D 和 φ_A 分别为 D 和 A 的量子产率。

分别测量 I_{d+a}和 I_{d-a}，则由式（12）和式(13)得到

$$\eta = \frac{1}{\frac{I_{d+a}\varphi_A}{I_{d-a}\varphi_D} + 1} \tag{14}$$

式（14）表明，通过 I_{d+a}和 I_{d-a}实测值可求得 FRET 效率 η以及 D-A 间距 r，从而获得分子结构的信息。在 FRET 与光学显微镜的配合使用下，将达到纳米级的测量水平。因此，FRET 技术十分适合研究生物大分子的结构和功能。

2.2 在生物大分子结构和相互作用研究方面的进展

目前，不少研究人员已开始采用 FRET 在分子水平观察生物大分子，如蛋白质、DNA 和 RNA 等的空间结构及其变化。11F8 是一种序列特殊的单克隆反 ssDNA 自身抗体，当与 ssDNA 形成病原复合物时会造成肾损伤，变异发生和结构研究表明，V-R31（H）通过盐桥和二齿氢键接触可进一步通过改变结合位构象而增强特异性，Bobeck 等利用 FRET 方法研究 11F8 和 ssDNA 结合过程中构象改变的动力学[34]，他们测定了 11F8-ssDNA 和重链残基 31 上的细菌丝氨酸或变异精氨酸复合物在六个补充测定区域的重排程度，研究结果发现，重链细菌 J558 序列在 V-R31（H）上转变为精氨酸后，六个补充测定区域中的五个会发生显著的构象改变。Sugawa 等利用单分子 FRET 方法研究了 Ras（一种蛋白质）的动态结构[35]，研究结果表明，Ras 具有多重构象状态，它们之间会发生构象转变，研究 Ras 动态构象可进一步了解细胞信号开/关的分子机理。此外，人们将 FRET 用于 RNA 构象变化的动力学研究以及药物分子对肌动蛋白结构的影响等。

用 FRET 还可研究 DNA 结构、核酸调控、核酸降解、寡核苷酸从核糖体上的释放等[36]，其基本方法是在核酸的不同部位标记能量给受体对，测定不同核酸结构的能量转移效率，进而获得与分子构象相关的信息。Mergny 利用 FRET 方法研究胱氨酸富集的寡脱氧核苷酸经分子内折叠形成的 i-DNA 基序，揭示了多链 DNA 结构的形成[37]。在研究核酸调控时，由于蛋白质与核酸的相互作用导致核酸变构和活性的改变，Lorenz 等设计了几条双链 DNA 底物，在每条单链的 5′端分别标记给体和受体荧光染料，INF 的二聚体能结合 H′位点并使 DNA 发生弯曲，而双链 DNA 两端靠近时可发生 FRET，据此他们研究了噬菌体 H′位点及其与结合蛋白宿主整合因子之间的相互作用[38]。Operana 等用能量共振转移方法研究了葡萄糖醛酸内酯转移酶 UGT1A 在活细胞中的低聚化，包括均二聚体和异二聚体，该低聚化过程中的能量转移可用于推断低聚程度[39]。同时，他们通过共免疫沉淀反应实验，利用 FRET 方法研究了蛋白质之间的相互作用，并用蓝色荧光标记蛋白与抗红血球凝聚素通过共免疫沉淀反应，证实了 UGT1A1 蛋

白质的均二聚体以及 UGT1A1 蛋白质可与其他 UGT1A 蛋白质形成异二聚体复合物，确证了 FRET 在活细胞中研究的结果。

目前，FRET 技术已有足够高的分辨率来区别核酸蛋白质复合物在生物体中的微小变化，其灵敏度高，用普通的荧光光谱仪就能测定 FRET 的变化，如在核酸杂交方法中能测定 100μL 体积中 10^{-18}mol 数量级的反应，并且操作步骤简单安全。

蛋白质的研究是 FRET 应用中进展最大的一个方面，特别是在蛋白质活性部位微环境的研究中，FRET 技术能很容易地确定生物大分子三维结构及特定位点间的距离。在这一方面的研究中，新的荧光物质和检测方法起着很重要的作用。FRET 也常用于确定蛋白质分子内部特定位点之间的距离，用以研究大分子内部的波动、多亚基蛋白的组装以及直接测量分子大小等。

采用稀土荧光探针后，由于它的长激发寿命易于与生物的背景荧光区分开来，以稀土螯合物标记蛋白质成为研究蛋白质构象的一个新途径。王守业等以铽(III)及铕（III）为能量受体标记蛋白质，因能量转移而使蛋白质的内源荧光得到猝灭[40]，由于底物与蛋白质（酶）结合只改变蛋白质的构象却不影响铽(III)、铕（III）在蛋白质中的结合部位，因此可通过对比蛋白质结合前、后能量给受体间距离的改变观察其构象变化。Thomas 等用 FRET 研究了肌球蛋白头(S1）在微环境中与 ATP 酶结合，并调控了域内部、催化域和调控域之间的距离[41]。

由于 FRET 对生物大分子结构的分析在溶液中进行，无须复杂的结晶等样品处理步骤，因而其具有快速、简便的特点，同时还能进行实时监测。与 X 射线晶体衍射法相比，其测定结果更能反映生物大分子结构与功能间的关系，体现生物大分子反应的动态过程。Heim 和 Tsien 在蛋白酶底物的研究中[42]，用一段 25 个氨基酸残基的小肽连接 BFP 和 GF D-A 对，保持如此近的距离是为了保证由激发态 BFP 向 GFP 的能量传递。由于胰蛋白酶水解这段小肽，BFP 和 GFP 逐渐随着反应的进行而分散到溶液中，但它们的浓度太小，使它们的距离难以达到发生共振能量传递的要求，因而 FRET 逐渐消失。Xu 等利用一段带有蛋白酶识别序列多肽连接 BFP 和 eGFP[43]，由于该肽链是 Caspase3 的识别位点，在凋亡细胞中会逐渐被剪切，逐渐降低 BFP 和 eGFP 之间的 FRET 效率，因此可以用 FRET 检测 Caspase3 在凋亡过程中的活性变化。Santangelo 等在利用 FRET 研究活细胞内特殊 RNA 时，也得到类似的结果[44]。

以荧光蛋白质为基础的 FRET 可以实时、原位检测蛋白质间的相互作用。如果两种蛋白质分别使用 CFP/YFP（或 BFP/GFP）进行标记，当二者在同一细胞内表达时，只要发生 FRET，即表明两种蛋白质之间的距离小于 100 nm，并且二者之间存在相互作用[45]。Miyawaki 等构建了称为 BFP-Calmodulin-M13-

eGFP 和 CFP-Calmodulin-M13-YFP 的两种嵌合体[46]，随着细胞体内 Ca^{2+} 浓度的增加，钙调蛋白与 M13 结合导致相互缠绕，从而减小二者的距离，提高了 FRET 的效率。Day 将 Pit21 分别与 BFP、eGFP 在 HeLa 细胞中融合表达[47]，由于 Pit21 相互作用结合在一起而发生了 FRET，证实了 Pit21 同源二聚体的存在，并验证了细胞中 Pit21 转录因子只有形成同源二聚体才能发挥功能；同时，Day 还发现 Pit21 和 Ets21 之间存在聚合作用，而 Pit21 和雌激素受体之间没有相互结合的能力。蛋白质和蛋白质之间的相互作用在细胞功能中起着至关重要的作用，但是目前关于它们之间的相互作用的实时测定方法还是很有限，Cao 等利用 FRET 和荧光各向异性方法实时检测了两种没有标记的蛋白质相互作用[48]，通过两种作用于 α 黏合-凝血酶上两个结合位的 aptamer 特效药物，研究人类 cc-凝血酶和各种蛋白质间的相互作用的细节信息。这种方法简单有效，不需要进行蛋白质标记，能提供蛋白质-蛋白质相互作用的细节信息，对蛋白质测定和蛋白质间相互作用研究具有很高的灵敏度。Mahajan 等用 FRET 研究了相关蛋白质的凋亡[49]，其方法为用 FRET 研究线粒体内的蛋白质的相互作用，由于在活细胞中构建的嵌合体 GFP-Bax、BFP-Bcl-2 能够发生聚合，因此，嵌合体可在适当距离内发生 FRET，同时保持原生的 Bax 和 Bcl-2 的活性。这种将荧光蛋白质与 FRET 结合起来，应用于研究活细胞内的动态生理变化过程的技术，是活体检测技术的显著进步。

2.3 FRET 方法的特点及发展趋势

综合分析前人的研究，可知 FRET 具有以下优点：①时间分辨率和灵敏度非常高。②与常规的 X 射线衍射、核磁共振等研究生物大分子的仪器技术相比，FRET 方法更为简单，它在溶液中就能进行检测；只要进行合适的标记，可显著降低对测试纯度的要求。③FRET 用于动态体系的测定具有明显优势，特别是活体检测的能力。④与核磁共振技术仅限于零点几纳米的测定范围相比，FRET 测定分子间距范围宽（1～10nm），因此其测试范围更广。⑤适用于复杂体系。然而，FRET 也有一些缺点：①在 FRET 检测中，存在着不确定的方向因子取值的干扰。②在具体的研究中，一对能量给受体是否合适以及如何把它们标记到研究对象上也是经常遇到的问题。

FRET 作为一种非常有价值和发展前景的研究手段，未来的发展趋势主要有几个方面：①优化能量传递的给体和受体，以增加能量转移效率，同时使给体具有较高量子产率，受体具有较低消光系数、良好的生物兼容性和抗干扰能力。②如果将具有独特光学特性的量子导体纳米晶代替传统有机染料，进行生物偶联时，根据受体-配体的选择性来选择合适的中间体生物分子；研究将疏水性纳米晶直接用于 FRET 的方法，将新材料和新技术与 FRET 方法结合，进一步拓展

FRET 方法可能成为 FRET 领域发展的一个有意义的新方向。③以活体细胞和动物为载体，在其生理条件下实时动态地阐明分子间的相互作用规律，提高对生命活动基本规律的认识。

3. 纳米粒子标记法

众所周知，当粒子尺寸降低到纳米数量级时，就会具备与宏观粒子截然不同的小尺寸效应、界面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等独特的性质，因此将纳米技术与生命科学结合起来，将会形成许多新的研究内容和研究方法[50]。目前，用于生物分子检测的主要标记物是有机荧光染料，利用纳米粒子代替有机染料作为生物标记物，已成功地标记了转移蛋白和免疫球蛋白等，预示着纳米粒子在生物标记检测中的巨大应用潜力。

相比之下，传统生物荧光染料只能进行单色标记，并且其稳定性差，灵敏度也受到限制；纳米粒子作为荧光标记物，其激发谱线单一、荧光谱线窄、发光效率高、发光颜色可调、可进行多色标记，并且具有光稳定性高等许多优点[51]。此外，纳米粒子使用与有机荧光分子类似的方法，可以特异性地用于标记生物材料，并获得更好的荧光特性[52]。荧光生物标记要求使用水性的纳米粒子，纳米粒子比较稳定，荧光光谱几乎不受周围环境（如溶剂、温度等）的影响，通过精确控制粒子的表面电荷和表面性质，在其表面引入各种官能团并进行亲水化处理后，它们可均匀分散于水中。作为一种新兴的标记物，纳米粒子标记物已经越来越引起人们的注意。

3.1 纳米粒子的种类及标记特性

纳米粒子是指颗粒尺寸在 1～100nm 内的超微粒子，由于粒径很小，因而其光学行为与一些大分子（如多环的芳香烃）很相似，可以发射荧光[53]。纳米粒子的体积大小严格控制着它的光吸收和发射特征，颗粒越小，比表面积越大，分布于表面的原子就越多，而表面光激发的正电子或负电子受钝化表面的束缚作用就越大。通常，高表面束缚能对应高吸收光能，即存在量子尺寸效应，从而使其吸收带蓝移，荧光发射峰位也相应蓝移。纳米粒子具有许多与同质分子不同的特殊性质，而且化学活性高、光谱特征明显、化学稳定性好，是一种优良的生物分子标记物。

常见的用于标记的纳米粒子主要有以下四种：①金属粒子，如纳米金粒子、纳米银粒子等，其中最常见的是纳米金粒子，它具有良好的稳定性，已经成功用于检测。②半导体纳米粒子，也称为半导体纳米晶或量子点，由半导体材料制得，溶于水的尺寸为 2～20nm，常见的有 CdS、ZnS、CdSe 等。③荧光纳米乳

液微球，它是在每个荧光纳米粒子中包裹了几百个发光分子构成的荧光纳米球，利用乳液的保护使发光分子不受外界的影响，并且其荧光强度稳定。④核壳型纳米粒子，如荧光团杂化纳米二氧化硅粒子，它是在纳米粒子的外面包裹一层二氧化硅制成的，使其表面易于修饰且其光学性质稳定。

纳米粒子的激发光谱宽，并且成连续分布；发射光谱具对称分布、宽度窄、颜色可调的特点，不同大小的纳米粒子被单一波长的光激发后能发出不同颜色的光，并且光稳定性高，不易降解，所以可用荧光分析法对纳米粒子标记物进行测定。由于纳米粒子的荧光激发光谱和发射光谱可以通过改变其尺寸和组分来进行测定，而且发射光谱的半峰宽窄，只有传统有机荧光染料的 1/3，量子产率较高，荧光寿命长，稳定性好，十分适宜用于分子标记物的测定。

3.2 纳米粒子与生物大分子的偶联

通常合成的纳米粒子不能直接与生物分子连接用作荧光生物探针，为了使纳米粒子与生物分子连接，必须在纳米粒子表面接上适当的亲水性官能团再与生物分子进行偶联。常用的方法有两种：一种是在纳米粒子的表面引入易于连接生物分子的官能团，如羟基、胺基、羧基等，然后与生物分子偶联；另一种方法是先修饰生物大分子自身，如带上巯基或衍生上官能团后，再和纳米粒子表面进行连接，如图 4 所示。

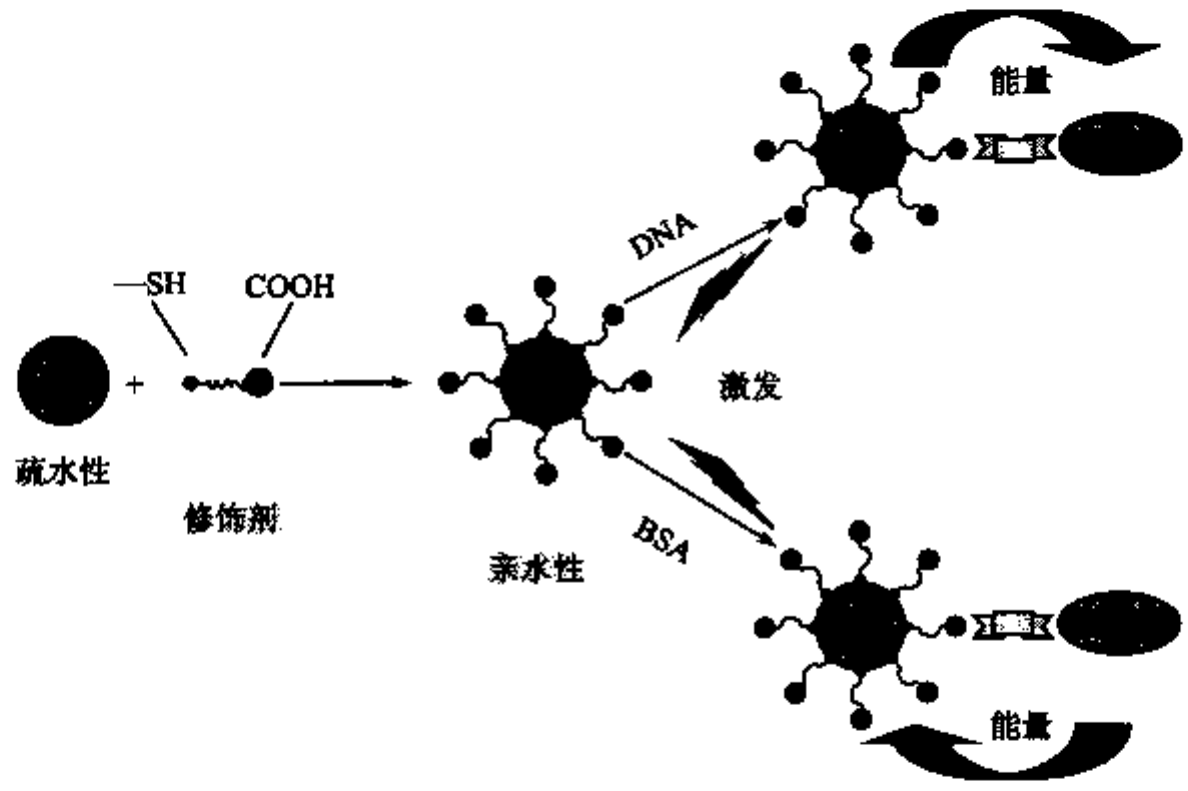


图 4 纳米粒子与生物分子的偶联及荧光发射

相对而言，纳米粒子的表面改性修饰要简单一些，这方面的工作主要包括：①制备由巯基配体包裹的半导体纳米粒子；②制备硅酸包覆的 Cd/硫属纳米粒

子；③合成具有核壳结构的纳米粒子。这些修饰方法目前已经应用于纳米粒子和生物大分子的偶联，用来制备纳米粒子标记探针。当然，由于无机纳米生物材料的生物功能化的研究尚不深入，特别是在苛刻环境下的生物分子识别，对偶联方式的要求较高，要求其能保证片段保持其本身的生物识别的特点，而在偶联反应过程中不至于因结构被破坏而失去分子杂交的功能。④络合稳定剂表面吸附，稳定纳米粒子以及控制纳米粒子尺寸的增长和抑制粒子之间的凝集。在制备纳米粒子的过程中加入一定量的络合稳定剂，在生成纳米粒子的同时其表面吸附有一定量的稳定剂，如柠檬酸根、膦或巯醇等。在稳定剂的作用下，可通过较强的键和配体直接与金属离子连接。例如，通过 DNA 的 3′-或 5′-端衍生巯基基团，把 DNA 固定到金属和半导体纳米粒子上；此外，还可以将含有巯基磷腺苷的生物分子与纳米粒子直接反应；对于络合稳定剂保护的纳米粒子，生物分子可以通过非共价静电作用与之连接[54]。⑤高分子材料包裹纳米粒子形成复合型纳米粒子[55,56]。这种包裹作用一方面能使更多的发光分子连接在生物分子上起到信号放大作用；另一方面可克服外界环境对发光试剂的影响（如猝灭作用等），增加发光试剂的稳定性。

3.3 生物分子识别机理

荧光光谱学主要是基于生物大分子本身具有的荧光发色团（称为内源荧光探针）或通过标记的外源荧光发色团（称为外源荧光探针），结合各种相关的荧光方法和技术来获得生物大分子结构、功能、相互作用等信息。纳米粒子标记属于后一种方法，其有关机理视具体研究体系的不同而不同。下面通过一些具体例子来说明其工作原理。例如：利用巯基乙酸对无机纳米粒子表面进行修饰，通过巯基乙酸中的巯基与量子点表面的金属原子结合，游离的羧基一方面使量子点具有可溶性；另一方面可与不同的生物分子（如蛋白质、多肽、核酸等）共价结合。我们在利用 CdS 作为探针对多肽和蛋白质进行分子识别时发现，蛋白质和部分结构多肽使纳米晶的荧光增强，而核酸和部分结构多肽使纳米晶的荧光强度降低[57]，这可能与以下几个方面的原因有关：① 含有巯基的生物分子（如蛋白质和部分巯基结构多肽）因巯基与纳米 CdS 粒子具有较强的相互作用，使得生物分子在 CdS 纳米粒子表面锚固，形成以 CdS 粒子为核的复合结构，这种结构与窄带/宽带半导体核壳结构类似，能起钝化表面和电子限域作用，从而使发光明显增强。② 生物分子与纳米粒子形成复合结构后，如果生物分子本身含有荧光发色团，纳米粒子和生物分子间即可发生共振能量转移。如图 4 所示，纳米粒子探针检测蛋白质时，蛋白质激发态能量以非辐射的形式有效地被传递至纳米粒子，因此纳米粒子的荧光随蛋白质浓度的增加而增强；在核酸检测时，纳米粒子的激发态能量以非辐射的形式有效地被传递至核酸，因此纳米粒子的荧光随核酸

浓度的增加而减弱，导致荧光猝灭。③含巯基的生物分子经巯基与 CdS 纳米粒子结合后，卷曲的生物分子链很容易与纳米 CdS 的表面相互作用，对其形成比较严密的包裹，消除 CdS 纳米粒子表面的缺陷，从而使 CdS 纳米粒子的荧光强度增加。

3.4 应用

由于纳米粒子具有优良的光学特性和稳定性，使其在生物分子标记、结构和相互作用的研究中得到广泛应用[58]。我们探讨了半导体 CdS 纳米晶的表面功能化及荧光光谱特性，并利用静电/配位自组装方法实现了多肽和 CdS 纳米晶的生物无机偶联，研究了纳米晶多肽偶联体系的荧光光谱以及多肽与 CdS 纳米晶之间的相互作用，并建立了简单、快速的多肽和蛋白质检测方法[59]。研究结果发现，含巯基多肽和蛋白质 CdS 纳米晶表面形成完善包覆，消除了 CdS 纳米晶表面缺陷，使 CdS 纳米晶荧光增强；含端氨基多肽使 CdS 纳米晶荧光出现先升后降的趋势；其余不含巯基和氨基的多肽均猝灭 CdS 纳米晶荧光，猝灭机理属于形成化合物所引起的静态猝灭，它们的结合常数约为 2×10^4，结合位点数为 0.87～1.00。

Yu 等通过偶合纳米晶和 α-胎蛋白抗体（Anti-AFP），合成了特殊荧光免疫检验荧光探针[60]，他们分析了原始纳米晶量子点和偶合探针 QDs-Anti-AFP 在单光子和双光子激发下的荧光特性。研究结果发现，QDs-Anti-AFP 的荧光光谱和寿命与原始纳米晶相比没有显著变化，但是 QDs-Anti-AFP 在双光子激发下显示了较高的荧光效率。

Mirkin 等以纳米金标记寡核苷酸为探针[61,62]，利用巯基修饰的寡核苷酸在纳米金上进行自组装形成纳米金标记物，当与其配对的靶基因序列发生杂交配对后，杂交形成网状纳米金聚集体。由于光学性质的改变，溶液颜色从杂交前的红色变成杂交后的蓝色，因此可以通过简单的颜色变化来识别杂交的结果，该方法检测限可达飞摩级，灵敏度很高。

Kim 等用巯基乙酸包覆的量子点作为荧光基团[63]，与 MBs 5′-端的—NH_2相连，同时以 4-(4′-二甲基氨基苯基）偶氮苯甲酸（DABCYL）作为猝灭基团，连接到 MBs 的 3′-端，从而得到了一种新的分子信标，该分子信标的干部含有 4 对碱基，环含有 25 个碱基。当无靶 DNA 分子存在时，该分子信标呈环-干结构，干部的 QD 与 DABCYL 之间距离较近，导致能量转移，QD 的荧光强度显著降低；若互补靶 DNA 分子存在，干部因为环 DNA 分子序列与靶 DNA 分子序列的特异性结合而被打开，因而 QD 与 DABCYL 分开，二者的距离增大，无能量转移发生，QD 的荧光强度增加。他们还发现，虽然 QD/PDABCYL 的能量转移效率比 6-FAM/PDABCYL 低，但是它们的光漂白稳定性正好相反，即 QD/PD-

ABCYL 分子信标对光漂白的稳定性比 6-FAMP/DABCYL 分子信标的强。该方法使 QDs 能够同时进行多个 DNA 或 RNA 分析。

Medintz 等将用罗丹明红（RR）标记后的 6 种不同的 MBP 突变体与 QDs 配位[64]，通过测定 QDs-MBP-RR 之间的荧光能量转移，推断这 6 种不同的 MBP-RR 受体和 QDs 供体之间的距离，并确定 MBP-RR 在 QDs 表面的位置和取向，这是一种确定蛋白质在 QDs 或其他球形纳米粒子上位置的新方法。事实上，这种方法也适用于考察蛋白质连接到 QDs 表面时的折叠过程或构象的变化过程。

Mamedova 等用 L-半胱氨酸修饰 CdTe 纳米粒子表面[65]，用戊二醛（G）作为偶联剂，将戊二醛的一个醛基形成 Schiff 碱与量子点表面的 L-半胱氨酸的氨基结合，另一个醛基与 BSA 中的赖氨酸以相同的键结合，形成 BSA-G-CdTe 偶联物，据此研究了 BSA 与 CdTe 纳米粒子之间的生物偶联。他们在研究 BSA-G-CdTe 的形成过程和结构时发现：①BSA 与 CdTe 主要形成 1∶1 的偶联物，其中少量为 2∶1 的偶联物；② 偶联后的蛋白质的三级结构基本保持完整。当 BSA-G-CdTe 偶联物用 290nm 的紫外光激发时，BSA 中的色氨酸在 340nm 处所发射的荧光完全被猝灭，而 CdTe 的荧光强度增加了一倍，这表明量子点通过共振能量转移从蛋白质的色氨酸基团中吸收能量，发生了类似于经典 Forster 能量转移的过程。

Han 等将 QDs 封装在聚合物中，形成具有光谱编码功能的微粒，然后把 DNA 序列连接到这种微粒上进行 DNA 片段识别，根据微球中 QDs 的种类和它们的荧光强度的比例确定 DNA 序列，其准确度可达 99.99%[66]，从而建立了一种有效的 DNA 序列结构识别方法。

3.5 纳米粒子标记法的特点及发展趋势

近年来，纳米粒子标记各种蛋白质、DNA 等生物分子的研究取得了长足的发展，为生物分子的结构、功能、相互作用机理以及生物分子的识别、鉴定提供了有价值的信息。

纳米粒子标记用于生物分子识别和检测具有如下突出的优点：①激发波长宽、发射波长窄、对称性好，发光效率高、发光颜色可调，可用一种波长激发大小不同的同种量子点获得丰富的标记颜色。②特异性强、生物兼容性好。③可进行多色标记，光化学稳定性好。普通的染料荧光分子由于每种分子的激发波长不一样，多色标记就需要多种波长的激发，加上荧光分子的发射波长宽，不同颜色荧光分子的光谱容易互相重叠，难以同时使用两种以上的荧光分子进行多色标记。纳米粒子标记物的激发和发射周期可持续数小时，而染料荧光分子连续激发几分钟会导致荧光分子发生光化学分解，这是影响数个荧光分子或单个荧光分子检测灵敏度的主要问题[67]。

无机纳米粒子作为生物标签还存在一些问题，如稳定的、发光效率高的无机纳米粒子的制备条件较为苛刻，其生物相容性、大分子可接近性还有待进一步提高，但相信随着研究的深入，这些缺陷都会得以克服。

纳米粒子标记荧光光谱荧光分析的最终目标是实现超灵敏的单个标记分子或单个粒子的检测。就目前而言，激光诱导的荧光检测已达到单分子的测定水平，但检测系统复杂。因此，未来的发展方向为：①选择优化具有安全灵敏（非放射性、发光效率高）、化学性质稳定（长的使用寿命）、相对分子质量小且易于标记（可实现多个标记，标记化学反应简便或无须化学标记）、发光信号稳定长久便于检测的纳米标记物。至今为止，这方面的研究尚没有达到较为理想的水平，还没有一种标记物同时兼具上述几个方面的优良性质。发展具有较高通用性、性能优异的纳米标记物是一项重要任务。②由于纳米粒子的表面性质会影响它们在细胞环境下的稳定性，因此在用于细胞领域生物大分子分析时，需要对纳米生物标记方法进行改进。③将疏水性纳米粒子直接用于生物大分子检测。

生物大分子的识别检测现正处于一个多学科、多技术相结合，新方法不断出现的迅速发展时期。随着基于纳米材料的各种新分析方法的发展和完善，在不远的将来，生物大分子的标记检测技术将会得到很大的发展，实现各种生物大分子的快速、灵敏、特异检测，使其成为揭示生物大分子结构和功能以及生命活动的最有力工具之一。

4. 分子灯塔荧光探针法

随着分子生物学的迅速发展，快速、简便、准确检测生物大分子 DNA 结构已变得非常重要，只要能够确定单个 DNA 分子的顺序，就能快速生成基因图谱，研究 DNA-蛋白质的相互作用。分子灯塔（molecular beacons）是将 DNA 分子杂交技术和荧光共振能量转移原理相结合而开发出来的新型检测探针，它可以准确检测基因序列，操作简单、快速，而且可以实时定量检测 DNA 等生物大分子。这种方法最早是 Tyagi 等在 1996 年利用荧光共振能量转移现象、基于定量聚合酶链反应提出来的[68]。

4.1 基本原理

分子灯塔是一个用荧光标记的、具有“发夹”结构的单链寡聚核苷酸序列，一般含 20～30 个核苷酸，由两个部分组成：环状部分和茎部（图 5）。其中，环状部分为单链核苷酸，是分子灯塔的基因识别部位，它能与靶基因——DNA 或 RNA 在 RNA 聚合酶的存在下互补结合；茎部是一段由 4～12 对碱基（大多含有 5 对碱基）互补形成的发夹结构。在茎部的末端，即 5′端和 3′端通过连接臂分

别与荧光基团和猝灭基团结合。分子灯塔探针的长度可以根据需要引入不同长度的寡核苷酸链进行调控，其长度范围一般为 5～110bp，但大多数探针的长度为 18～30bp，平均为 24bp。寡核苷酸链过长会降低全长探针的浓度，最终影响检测灵敏度。在探针的检测序列中应避免互补序列，同时也应避免过多连续相同碱基的存在（一般不超过 6 个碱基，如 GGGGGG）。

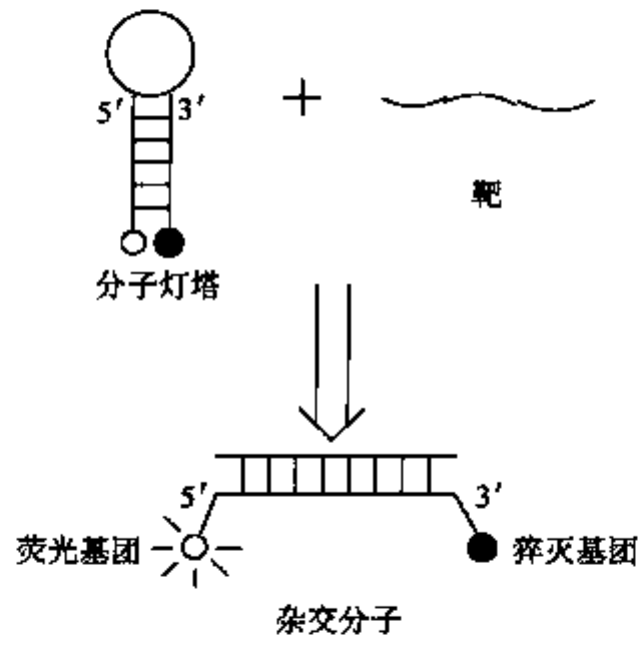


图 5 分子灯塔的原理

分子灯塔在未与靶序列结合以前，以环茎结构的形式存在，其茎部的双链互补结构使末端的荧光基团和猝灭基团紧紧地靠在一起，二者间距离为 7～10nm。荧光基团 EDANS 在 336nm 的激光照射下会激发出波长为 490nm 的蓝色荧光，由于猝灭基团 DABCYL 与该荧光基团相距很近，因而发生荧光共振能量转移[69]，即荧光基团发出的荧光被猝灭基团吸收并以热的形式散发，此时检测不到荧光信号。当有靶序列存在时，分子灯塔的环状部分的核苷酸序列可以与靶序列特异性地结合，所形成的杂交分子比分子灯塔的茎部双链结构更稳定，从而使茎部的双链分子分离，亦即使荧光基团和猝灭基团相互分开，此时荧光分子发出的荧光就不能被猝灭分子吸收，在室温下即可通过荧光仪或合适配置的显微镜观察到荧光。

4.2 应用

4.2.1 实时监测聚合酶链反应（PCR）

分子灯塔非常适合在 PCR 过程中监测 DNA 的增长情况[70]。具体做法为：可以将分子灯塔简单地密封在 PCR 管中，在每个循环的退火阶段通过荧光信号的大小监测反应程度。在退火温度下，分子灯塔与扩增产物结合产生荧光，未结合的分子灯塔不发荧光，这样荧光信号随着反应循环的增加而增强，从而反映出

PCR 过程中扩增产物浓度的增加。由于加有分子灯塔的 PCR 管在整个反应中是密封的，因此可避免污染，并且操作简单易行，检测灵敏度高。现在已有大量将分子灯塔探针与 PCR 技术相结合进行检测的报道，如对沙门氏杆菌的半自动快速检测[71]、对牛奶和果汁中大肠杆菌 O157 ：H7 的检测[72]、细菌人工染色体克隆的检定[73]、Y 染色体的精确测定[74]、对人体肺癌细胞中骨形成蛋白受体 mRNA的识别检测[75]、对 HIV-1 的定量分析[76]，以及对结核杆菌的检测[77]等。

Jung 等报道了一种新的基于微流道和分子灯塔探针的 DNA 杂交分析方法[78]，该分子灯塔探针是由两个生色团标记的干-环 DNA 寡核苷酸，利用探针具有的特异性和选择性，可进行 DNA 的快速和敏感分析。将该方法应用于精子缺乏基因作为目标的 DNA 检测，能够快速和精确地得到分析结果。只需在 Z 形聚二甲基硅氧烷管中注入标记探针和目标 DNA 溶液，就可以测定它们序列的特殊杂交。研究结果表明，这是溶液中无标记 DNA 的一种很有前途的实时测定方法。

4.2.2 基因分子突变研究

分子灯塔探针的特异性很强，探针必须与靶序列完全互补才能发射出最强的荧光。如果探针与互补靶序列存在单一核苷酸的差异，荧光强度就会相应减弱，这一点对研究基因突变尤其有利。El-Hajj 等利用分子灯塔探针研究耐雷米封结核菌，结核菌基因 rpoB 在 81 bp 区域任何一处的基因突变都会导致雷米封耐药。针对这种情况，他们设计了 5 种不同的分子灯塔探针，每种分子灯塔的荧光剂互不相同，探针的 5 个互补序列覆盖结核菌基因 rpoB 81 bp 区域。通过对 83 例雷米封敏感菌株和 65 例雷米封耐药菌株的研究发现，83 例雷米封敏感菌株的 5 种分子灯塔荧光强度正常，这表明在 rpoB 81 bp 区域不存在基因突变；在 65 例雷米封耐药菌株中，49 例有一种灯塔荧光强度降低，这表明存在一处突变，2 例有两种灯塔荧光强度降低，这表明存在两处不同的突变，另外还有 2 例 5 种灯塔荧光强度正常，这说明存在非 rpoB 81 bp 区域的突变[79]。在该项工作中，实验者引入了一种新的分子灯塔技术——波长变换分子灯塔（wavelength-shifting molecular beacon），并进行了多重检测。Mhlanga 等以及 Tyagi 等在他们的论文中也分别报道了这种波长变换分子灯塔及其应用[80,81]。

4.2.3 DNA-蛋白质的相互作用研究

对核酸和蛋白质这两种生物大分子相互作用的研究是现代分子生物学、生物技术发展最快的领域之一。人们在研究核酸与蛋白质的相互作用方面已经开展了大量工作[82]，也建立了许多方法和技术，如 DNA 印迹法、交联技术、凝胶阻滞分析、色谱法、X 射线晶体衍射、荧光光谱分析等。相比于其他方法，荧光分析

较为灵敏，并且能进行实时研究。Li 等利用分子灯塔研究了 DNA 与单链 DNA 结合蛋白（SSB）的相互作用[83]，开辟了利用分子灯塔核酸探针研究二者相互作用的新方法。他们研究了分子灯塔和 SSB 结合的摩尔比和结合常数，对于 SSB 的检出限可达 2.0×10^{-10}mol/L。同时，Fang 等还表征了乳酸脱氢酶（LDH）与分子灯塔 DNA 的相互作用[84]，并对 DNA 与 LDH 的结合位点、盐浓度、温度、pH 对其相互作用的影响，以及分子灯塔与 LDH 异构酶的不同亲和性等进行了研究。研究结果表明，分子灯塔可以有效地用于 DNA 结合蛋白质的定量检测及核酸与蛋白质的相互作用研究。

4.2.4 活细胞中蛋白质和核酸的检测

由于分子灯塔能够在与靶分子完全互补后发出荧光，这使人们非常容易监测到靶分子的存在和位置。有的研究者用袋鼠肾细胞（PtK2 细胞）的 β-肌动蛋白 mRNA 设计了相应的分子灯塔，用显微注射方法将分子灯塔注入细胞中，通过严格的对比实验，发现随着分子灯塔与活细胞中 β-肌动蛋白 mRNA 杂交的增多，分子灯塔的荧光强度随之增高；对于不同的 PtK2 细胞，分子灯塔的荧光强度也不同，表明作为一种实时检测和超敏感的实验方法，分子灯塔可以实时检测单个活细胞内的 mRNA 状况[85]。Santangelo 等报道了利用分子灯塔探针方法直接测定活细胞中病毒基因组的工作，他们表征了临床活细胞中的呼吸病毒（bRSV），通过分子灯塔荧光信号成像，信号噪声比为 50～200，监控 bRSV 病毒在 7 日内的传播，并采用一个病毒增长的数学模型定量描述感染的时间过程，发现其在用分子灯塔荧光方法检测被感染的活细胞病毒时，具有很高的灵敏度和特异性[86]，这对于了解发病机理、预防疾病、防止疾病发展以及开发抗病毒药物均十分重要。

此外，Santangelo 等还设计了一对分子灯塔来检测实时活细胞中的 mRNA[87]，它们的荧光基团在靶分子上的碱基序列相近，一个分子灯塔的荧光基团作为受体，另一个分子灯塔的荧光基团作为给体，只有当这两个分子灯塔都与靶分子结合，并且两个荧光基团相近时，这两个分子灯塔才会根据激光共振能量转移原理发光，从而降低了分子灯塔应用于活细胞时的假阳性率。利用这一技术，他们成功检测了野生型原癌基因（K-ras mRNA）在正常生长和刺激状态下人成纤维细胞中的表达及定位，以及 mRNA 在 MIAPaCa-2 细胞株和人成纤维细胞中的表达及定位。双分子灯塔的应用不仅显著提高了检测灵敏度和有效量化活细胞中的 RNA，而且还可有效降低由核酸消化造成的假阳性。

在活细胞中，细胞核将合成的 tRNA 不断地排至胞浆中，当将寡核苷酸探针注入细胞时，它们迅速隐于细胞核内，因此检测细胞质中的 mRNA 非常困难。Mhlanga 等将传统的分子灯塔或骨架上含有 2-甲基核糖核苷酸的分子灯塔 5′-端

连接 tRNA[88]，利用传统的显微注射方法将合成的分子灯塔注入 HeLa 细胞核内或胞浆中，发现注入胞核的分子灯塔最终被排入胞浆，而胞浆中的分子灯塔仍停留在胞浆中，最终可观察到 HeLa 细胞的胞浆中 mRNA 的分布和变化，从而解决了观察细胞质中 mRNA 的困难。实时监测活细胞体内的 mRNA 表达在疾病诊断、药物研发及分子生物学方面具有巨大潜力。传统的脂质体或小相对分子质量引物导入分子灯塔的检测方法效率低，进入细胞缓慢，并且经常破坏分子灯塔结构。

4.3 分子灯塔荧光探针法检测生物大分子的特点及发展趋势

对样本的核酸进行定量分析，在基因研究、基因诊断、治疗效果的检测等方面起着十分重要的作用。以 PCR 技术为基础的核酸检测技术，十分耗时且需要烦琐的 PCR 扩增及后处理，而分子灯塔可以通过直接检测荧光强度，达到检测的目的，无须上述这些过程。因此，这一技术与传统技术相比有以下特点：①这种方法将整个 PCR 扩增和检测置于一个封闭的系统中，因而可以有效地避免各种污染，从而使实验结果更加灵敏、准确。②分子灯塔可进入活细胞内进行 RNA 的特异检测，不必杀死细胞。③实验操作快速，效率高。与传统的方法相比大大缩短了实验时间，将分子灯塔与聚合酶链式反应相结合可发挥其实时监测的作用。这种方法的建立，为人群大规模的核酸检测和疾病检测提供了更有效的方法。④这种方法对检测样本的 DNA 含量要求低，灵敏度高，对同一样本取不同量的 DNA，其检测结果完全一致。实时 DNA 定量分析使结果更加准确，重复性高。利用该方法检测乳腺癌的 myc、ccndl 和 erb β-基因的结果与 Southern 印迹分析方法的结果相比，在样本 DNA 多拷贝的情况下，结果完全一致；在样本 DNA 低拷贝的情况下，分子灯塔分析可以检测到靶基因，而 Southern 印迹分析方法则不能检测出来。⑤特异性高。大多数学者认为，分子灯塔比相同长度的常规基因探针的特异性要强得多。由于分子灯塔茎部设计的不同，使其可以辨认出只有一个核苷酸差异的靶序列。

尽管分子灯塔技术具有以上一些优点，但是它还是具有一些局限性：①操作时过高的仪器背景荧光及微滴定板会干扰试验结果。②荧光基团的选择和分子灯塔数目显著影响测试结果。荧光基团选择不当，分子灯塔数量过少，或者分子灯塔与固定表面结合都会造成过弱的荧光，致使底片漂白。③分子灯塔的结构缺陷。分子灯塔含的茎部结构稳定，因此它不如线性基因探针容易与靶序列结合。

综上所述，分子灯塔因具有灵敏度高、特异结合性好等优点而被广泛应用于生物学和生物大分子结构序列分析领域。在注重功能基因研究的后基因组时期，分子灯塔将会被更多地应用于基因突变而引起的疾病的研究、活细胞中 RNA 的检测、蛋白质的检测及生物芯片的研究等。随着分子灯塔技术的发展和新型分子

灯塔的不断出现，分子灯塔将会在生物大分子结构识别、基因诊断、基因治疗以及新药的研制开发等方面得到越来越广泛的应用。

5. 展 望

生物大分子识别帮助人们了解生物大分子之间的相互作用，将为解决生命科学、医学和药学领域中的重要问题作出贡献。然而，由于受生物大分子自身的化学结构特点所限，往往很难获得能够准确反映其结构特征的光谱信息及相关结构信息。

传统的分子生物学研究通常是对大量分子在一段时间内平均行为的描述，导致生物大分子的部分真实行为被平均化和掩盖，阻碍了对其结构和功能的深入认识。近年来，荧光光谱法在生物大分子识别，特别是在单分子检测方面发挥着越来越大的作用，目前利用光谱探针与生物大分子相互作用所引起的体系光谱信号的变化，能够提供大量生物大分子在结构和微环境方面的信息，为深入了解复杂多变的生物体系中生物大分子的形态、行为、性质和相互作用提供了全新的途径。值得指出的是，虽然这方面的研究已取得阶段性成果，但还存在不少技术上的问题，特别是在接近生理条件下活细胞的单分子原位实时检测技术并不成熟。随着纳米科学、生命科学、信息科学、材料科学的发展，荧光光谱在生物大分子识别方面有望在新原理、新仪器设计和新光谱分析方法方面取得长足进步，使生物大分子的光谱检测向全组分、多水平、高通量、超高灵敏度和超高选择性方向发展。

参 考 文 献

[1] Peczuh M W, Hamilton A D. Peptide and protein recognition by designed molecules. Chem. Rev., 2000, 100 (7): 2479～2493

[2] Zaccai G. How soft is a protein? A protein dynamics force constant measured by neutron scattering. Science, 2000, 288: 1604～1607

[3] Pederson T. Diffusional protein transport within the nucleus: a message in the medium. Nat. Cell Biol., 2000, 2 (5): E73～E74

[4] 丁建英，陈波，孟凡波，马辉. 饱和激发情况下的荧光关联谱测量. 物理学报，2004，53 (8)：2503～2508

[5] 张普敦，任吉存. 荧光相关光谱及其在单分子检测中的应用进展. 分析化学，2005，33 (6)：875～880

[6] Widengren J, Mets U, Rigler R. Photodynamic properties of green fluorescent proteins investigated by fluorescence correlation spectroscopy. Chem. Phys., 1999, 250 (2): 171～186

[7] Kim S A, Schwille P. Intracellular applications of fluorescence correlation spectroscopy: prospects for neuroscience. Curr. Opin. Neurobiol., 2003, 13 (5): 583～590

[8] Schwille P, Haupts U, Maiti S, Webb W W. Molecular dynamics in living cells observed by fluorescence correlation spectroscopy with one-rand two-photon excitation. Biophys. J., 1999, 77 (4): 2251～2265

[9] Haesler K, Paenke O, Junge W. On the stator of rotary ATP synthesis: The binding strength of subunit δ to $(\alpha\beta)_3$ as determined by fluorescence correlation spectroscopy. Biochem., 1999, 38 (41): 13759～13765

[10] Dorn I T, Neumaier K R, Tampe R. Molecular recognition of histidine-tagged molecules by metal-chelating lipids monitored by fluorescence energy transfer and correlation spectroscopy. J. Am. Chem. Soc., 1998, 120 (12): 2753～2763

[11] Van Orden A, Cai H, Goodwin P M, Keller R A. Efficient detection of single DNA fragments in flowing sample streams by two-photon fluorescence excitation. Anal. Chem., 1999, 71 (11): 2108～2116

[12] Rauer B, Neumann E, Widengren J, Rigler R. Fluorescence correlation spectrometry of the interaction kinetics of tetramethylrhodamin alpha-bungarotoxin with Torpedo californica acetylcholine receptor. Biophys. Chem., 1996, 58 (1～2): 3～12

[13] Pack C G, Nishimura G, Tamura M, Aoki K, Taguchi H, Yoshida M, Kinjo M. Analysis of interaction between chaperonin GroEL and its substrate using fluorescence correlation spectroscopy. Cytometry, 1999, 36 (3): 247～253

[14] Pack C G, Aoki K, Taguchi H, Yoshida M, Kinjo M, Tamura M. Effect of electrostatic interactions on the binding of charged substrate to GroEL studied by highly sensitive fluorescence correlation spectroscopy. Biochem. Bioph. Res. Co., 2000, 267 (1): 300～304

[15] Xu H, Frank J, Trier U, Hammer S, Schroeder W B, Joachim S K M, Holzwarth J F, Saenger W. Interaction of fluorescence labeled single-stranded DNA with hexameric DNA-helicase RepA: A photon and fluorescence correlation spectroscopy study. Biochem., 2001, 40 (24): 7211～7218

[16] Wennmalm S, Edman L, Rigler R. Conformational fluctuations in single DNA molecules. P. Natl. Acad. Sci. USA, 1997, 94 (20): 10641～10646

[17] Zhong Z-H, Pramanik A, Ekberg K, Jansson O T, Joernvall H, Wahren J, Rigler R. Insulin binding monitored by fluorescence correlation spectroscopy. Diabetologia, 2001, 44 (9): 1184～1188

[18] Wachsmuth M, Waldeck W, Langowski J. Anomalous diffusion of fluorescent probes inside living cell nuclei investigated by spatially-resolved fluorescence correlation spectroscopy. J. Mol. Biol., 2000, 298 (4): 677～689

[19] 陈同生，邢达. 荧光相关谱技术及应用. 激光生物学报，2005，14 (1)：69～75

[20] Liu H W, Zeng Y N, Landes C F, Kim Y J, Zhu Y J, Ma X J, Vo M N, Musier-Forsyth K, Barbara P F. Insights on the role of nucleic acid/protein interactions in chaperoned nucleic acid rearrangements of HIV-1 reverse transcription. P. Natl. Acad. Sci. USA, 2007, 104 (13): 5261～5267

[21] Chen Y, Muller J D. Determining the stoichiometry of protein heterocomplexes in living cells with fluorescence fluctuation spectroscopy. P. Natl. Acad. Sci. USA, 2007, 104 (9): 3147～3152

[22] Neuweiler H, Lollmann M, Doose S, Sauer M. Dynamics of unfolded polypeptide chains in crowded environment studied by fluorescence correlation spectroscopy. J. Mol. Biol., 2007, 365 (3): 856～869

[23] Oyama R, Takashima H, Yonezawa M, Doi N, Miyamoto-Sato E, Kinjo M, Yanagawa H. Protein-protein interaction analysis by C-terminally specific fluorescence labeling and fluorescence cross-correlation spectroscopy. Nucleic Acids Res., 2006, 34 (14): Art. No. e102

[24] Berland K M, So P T, Gratton E. Two-photon fluorescence correlation spectroscopy: Method and ap-

plication to the intracellular environment. Biophys. J., 1995, 68 (2): 694～701

[25] Pramanik A, Olsson M, Langel U, Bartfai T, Rigler R. Fluorescence correlation spectroscopy detects galanin receptor diversity on insulinoma cells. Biochem., 2001, 40 (36): 10839～10845

[26] Wachsmuth M, Waldeck W, Langowski J. Anomalous diffusion of fluorescent probes inside living cell nuclei investigated by spatially-resolved fluorescence correlation spectroscopy. J. Mol. Biol., 2000, 298 (4): 677～689

[27] Walter N G, Schwille P, Eigen M. Fluorescence correlation analysis of probe diffusion simplifies quantitative pathogen detection by PCR. P. Natl. Acad. Sci. USA, 1996, 93 (23): 12805～12810

[28] Rigler R, Foldes-Papp Z, Meyer-Almes F J, Sammet C, Volcker M, Schnetz A. Fluorescence cross-correlation: A new concept for polymerase chain reaction. J. Biotechnol. 1998, 63 (2): 97～109

[29] Heinze K G, Kolterman N A, Schwille P. Simultaneous two-photon excitation of distinct labels for dual-color fluorescence cross-correlation analysis. P. Natl. Acad. Sci. USA, 2000, 97: 10377～10382

[30] Zheng H C, Goldner L S, Leuba S H. Homebuilt single-molecule scanning confocal fluorescence microscope studies of single DNA/protein interactions. Methods, 2007, 41 (3): 342～352

[31] Tims H S, Widom J. Stopped-flow fluorescence resonance energy transfer for analysis of nucleosome dynamics. Methods, 2007, 41 (3): 296～303

[32] Castellano R K, Craig S L, Nuckolls C, Rebek J. Detection and mechanistic studies of multicomponent assembly by fluorescence resonance energy transfer. J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 7876～7882

[33] 陈国珍，黄贤智，郑朱梓，许金钩，王尊本. 荧光分析法. 北京：科技出版社，1990

[34] Bobeck M J, Glick G D. Role of conformational dynamics in sequence-specific autoantibody center dot ssDNA recognition. Biopolymer, 2007, 85 (5～6): 481～489

[35] Sugawa M, Arai Y, Iwane A H, Ishii Y, Yanagida T. Single molecule FRET for the study on structural dynamics of biomolecules. Biosystems, 2007, 88 (3): 243～250

[36] Zelphati O, Szoka F. C. Mechanism of oligonucleotide release from cationic liposomes. P. Natl. Acad. Sci. USA, 1996, 93: 11493, 11494

[37] Mergny J L. Fluorescence energy transfer as a probe for tetraplex formation: the i-motif. Biochem., 1999, 33: 1573～1578

[38] Lorenz M, Hillisch A, Goelman S D. Global structure similarities of intactand nicked DNA complexed with INF measured in solution by fluorescence resonance energy transfer. Nucleic Acids Res., 1999, 27 (23): 4619

[39] Operana T N, Tukey R H. Oligomerization of the UDP-glucuronosyltransferase 1A proteins - Homo- and heterodimerization analysis by fluorescence resonance energy transfer and co-immunoprecipitation. J. Biol. Chem., 2007, 282 (7): 4821～4829

[40] 王守业，余华明，张祖徽，刘清亮. 荧光探针在蛋白质研究中的应用. 大学化学，1998，13 (3)：5～10

[41] Thomas P, Ken S, Lonise B. Introdomain distances in the regulatory domain of the myosin head in prepower and postpower stroke states: Fluorescence energy transfer. Biochem., 1999, 38: 13026～13030

[42] Heim R, Tsien R Y. Engineering green fluorescent protein for improved brightness longer wavelengths and fluorescence resonance energy transfer. Curr Biol, 1996, 6: 178～183

[43] Xu X, Gerard A L, Huang B C, Anderson D C, Payan D G, Luo Y. Detection of programmed cell death using fluorescence energy transfer. Nucleic Acids Res., 1998, 26 (8): 2034～2038

[44] Santangelo P, Nitin N, Bao G. Nanostructured probes for RNA detection in living cells. Ann. Biomed. Eng. 2006, 34 (1): 39～50

[45] Chen Y, Mills J D, Periasamy A. Protein localization in living cells and tissues using FRET and FLIM. Differentiation, 2003, 71 (9～10): 528～541

[46] Miyawaki A, Llopis J, Heim R, McCaffery J M, Adams J A, Ikura M, Tsien R Y. Fluorescent indicators for Ca^{2+} based on green fluorescent proteins and calmodulin. Nature, 1997, 388 (6645): 882～887

[47] Day R N. Periasamy A, Schaufele F. Fluorescence resonance energy transfer microscopy of localized protein interactions in the living cell nucleus. Methods, 2001, 25 (1): 4～18

[48] Cao Z H, Tan W H. Molecular aptamers for real-time protein-protein interaction study. Chem. A Euro. J., 2005, 11 (15), 4502～4508.

[49] Mahajan N P, Linder K, Berry G, Gordon G W, Heim R, Herman B. Bcl-2 and Bax interactions in mitochondria probed with green fluorescent protein and fluorescence resonance energy transfer. Nat. Biotechnol., 1998, 16 (6), 547～552

[50] 姜忠义，成国祥. 纳米生物技术. 北京：化学工业出版社，2003

[51] Taylor J R, Fang M M, Nis S. Probing specific sequences on single DNA molecules with bioconjugated fluorescent nanoparticles. Anal. Chem. 2000, 72 (9), 1979～1983

[52] Wang L Y, Zhou Y Y, Zhu C Q, Zhang M C, Tao H S, Wang L. Fluorescence enhancing method for the determination of human serum albumin with functionalized CdS nanoparticles as fluorescence probes. Chem. J. Chin. Univ., 2003, 24 (4), 612～614

[53] Bawendi M G, Steigerwald M L, Brus L E. The quantum of larger semiconductor clusters. Annu. Rev. Phys. Chem., 1990, 41, 477～496

[54] 孙伟，尤加宇，江宏，焦奎. 纳米粒子标记探针的制备与检测应用. 中国卫生检验杂志，2005，15 (8)：1008～1010

[55] 陈 扬，陆祖宏. 生物分子的纳米粒子标记和检测技术. 中国生物化学与分子生物学报，2003，19 (1)：1～4

[56] Wang X Y, Ma Q, Li B, Li Y B, Su X G. The preparation of CdTe nanoparticles and CdTe nanoparticle-label led microspheres for biological applications. Luminescence 2007, 22 (1): 1～8

[57] 陈旭东，王新波，杨大成，范丽. CdS 纳米晶与多肽相互作用研究. 化学学报，2005，63 (17)：1600～1606

[58] Tully E, Hearty S, Leonard P, O'Kennedy R. The development of rapid fluorescence-based immunoassays, using quantum dot-labelled antibodies for the detection of Listeria monocytogenes cell surface proteins. Int. J. Biol. Macromol., 2006, 39 (1～3): 127～134

[59] Chen X D, Wang X B, Yang D C, Fan L. Functionalized semiconductor nanocrystals for ultrasensitive detection of peptides. Anal. Chim. Acta, 2005, 542 (2): 144～150

[60] Yu X F, Chen L D, Deng Y L, Li K Y, Wang Q Q, Li Y, Xiao S, Zhou L, Luo X, Liu J, Pang D W. Fluorescence analysis with quantum dot probes for hepatoma under one-and two-photon excitation. J. Fluorescence, 2007, 17 (2): 243～247

[61] Taton T A, Mirkin C A, Letsinger R L. Scanometric DNA array detection with nanoparticle probes. Science, 2000, 289 (8): 1757～1760

[62] Taton T. A., Lu G, Mirkin C A. Two-color labeling of oligonucleotide arrays via size-selective scatter-

ing of nanoparticle probe. J. Am. Chem. Soc., 2001, 123 (21): 5164～5165

[63] Kim J H, Morikis D, Ozkan M. Adaptation of inorganic quantum dots for stable molecular beacons. Sensor Actuat B-Chem., 2004, 102: 315～319

[64] Medintz I L, Konnerlt J H, Mattoussi H, Stanish I, Twigg M E, Mattoussi H, Mauro J M, Deschamps J R. A fluorescence resonance energy transfer-derived structure of a quantum dot-protein bioconjugate nanoassembly. P. Natl. Acad. Sci. USA, 2004, 101 (26): 9612～9617

[65] Mamedova N N, Kolov N A, Rogach A L, Studer J. Albumin-CdTe nanoparticle bioconjugates: Preparation, structure, and interunit energy transfer with antenna effect. Nano Lett., 2001, 1 (6): 281～286

[66] Han M Y, Gao X H, Su J Z, Nie S. Quantum-dot-tagged microbeads for multiplexed optical coding of biomolecules. Nat. Biotechnol., 2001, 19 (7): 631～635

[67] Chan C W, Nie S. Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection. Science, 1998, 281: 2016～2018

[68] Tyagi S, Kramer F R. Molecular beacons: probes that fluoresce upon hybridization. Nat. Biotechnol, 1996, 14: 303～308

[69] Kim S, Chen LX, Lee S, Seong G H, Choo J, Lee E K, Oh C H, Lee S. Rapid DNA hybridization analysis using a PDMS microfluidic sensor and a molecular beacon. Anal. Sci. 2007, 23 (4): 401～405

[70] Tyagi S, Bratu D P, Kramer F R. The morphology of oxygen greenline dayglow emission Nat. Biotechnol., 1998, 16 (1): 49～53

[71] Chen W, Martinez G, Mulchandani A. Molecular beacons: A real-time polymerase chain reaction assay for detecting Salmonella. Anal. Biochem., 2000, 280 (1): 166～172

[72] Fortin N Y, Mulchandani A, Chen W. Use of real-time polymerase chain reaction and molecular beacons for the detection of Escherichia coli O157: H7. Anal. Biochem., 2001, 289 (2): 281～288

[73] Van Schie R C, Marras S A, Conroy J M, Nowak N J, Catanese J J, De Jong P J. Semiautomated clone verification by real-time PCR using molecular beacons Biotechniques, 2000, 29 (6): 1296～1300

[74] Pierce K E, Rice J E, Sanchez J A, Brenner C, Wangh L J. Real-time PCR using molecular beacons for accurate detection of the Y chromosome in single human blastomeres. Mol. Hum. Reprod., 2000, 6 (12): 1155～1164

[75] Arnold S F, Tims E, Mcgrath B E. Identification of bone morphogenetic proteins and their receptors in human breast cancer cell lines: Importance of BMP2. Cytokine, 1999, 11 (12): 1031～1037

[76] Saha B K, Tian B H, Bucy R P. Quantitation of HIV-1 by real-time PCR with a unique fluorogenic probe. J. Virol. Methods, 2001, 93 (1): 33～42

[77] Li Q G, Liang J X, Luan G Y. Molecular beacon-based homogeneous fluorescence PCR assay for the diagnosis of infectious diseases. Anal. Sci., 2000, 16, 245～248

[78] Jung J, Chen L X, Lee S, Kim S, Seong G H, Choo J, Lee E K, Oh C H, Lee S. Fast and sensitive DNA analysis using changes in the FRET signals of molecular beacons in a PDMS microfluidic channel. Anal. Bioanal. Chem., 2007, 387 (8): 2609～2615

[79] El-Hajj H H, Marras S A E, Tyagi S, Kramer F R, Alland D. Detection of rifampin resistance in Mycobacterium tuberculosis in a single tube with molecular beacons. J. Clin. Microbiol., 2001, 39 (11): 4131～4137

[80] Mhlanga M M, Malmberg L. Using molecular beacons to detect single-nucleotide polymorphisms with

real-time PCR. Methods, 2001, 25 (4): 463～471

[81] Tyagi S, Marras S A E, Kramer F R. Wavelength-shifting molecular beacons. Nat. Biotechnol., 2000, 18 (11): 1191～1196

[82] Oh K J, Cash K J, Plaxco K W. Excimer-based peptide beacons: A convenient experimental approach for monitoring polypeptide-protein and polypeptide- oligonucleotide interactions. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128 (43): 14018～14019

[83] Li J J, Fang X H, Schuster S M, Tan W H. Molecular beacons: A novel approach to detect protein - DNA interactions. Angew Chem. Int. Ed., 2000, 39 (6): 1049～1052

[84] Fang X H, Li J J, Tan W H. Using molecular beacons to probe molecular interactions between lactate dehydrogenase and single-stranded DNA. Anal. Chem., 2000, 72 (14): 3280～3285

[85] Perlette J, Tan W. Real-time monitoring of intracellular mRNA hybridization inside single living cells. Anal Chem, 2001, 73: 5544～5550

[86] Santangelo P, Nitin N, LaConte L, Woolums A, Bao G. Live-cell characterization and analysis of a clinical isolate of bovine respiratory syncytial virus, using molecular beacons. J. Virol., 2006, 80 (2): 682～688

[87] Santangelo P J, Nix B, Tsourkas A, Bao G. Dual FRET molecular beacons for mRNA detection in living cells. Nucleic Acids Res., 2004, 32 (6): e57

[88] Mhlanga M M, Vargas D Y, Fung C W, Karamer F R, Tyagi S. tRNA-linked molecular beacons for imaging mRNAs in the cytoplasm of living cells. Nucleic Acids Res., 2005, 33: 1902～1912

环境响应型聚合物基因治疗载体的研究进展

洪春雁　潘才元

（中国科学技术大学高分子科学与工程系　合肥　230026）

基因治疗是目前生物医学领域的研究热点之一，利用基因可以治疗遗传缺损、癌症、糖尿病、艾滋病、心血管疾病、肥胖症等多种疾病。要成功实现基因治疗，选择安全、高效的基因传递系统把基因输送到目标部位是最主要的环节[1~3]。美国国家健康局（National Institutes of Health，NIH）每年投入大量的研究经费来支持这方面的研究。目前，基因传递系统主要有三种：病毒载体、非病毒载体和物理方法。由于病毒载体的传递效率很高，临床中的基因治疗主要使用病毒作为基因的载体。然而自 1999 年以来，有几位美国少年在接受基因治疗的过程中死亡，使人们对病毒载体的安全性产生了疑问。另外，曾经有人担心基因治疗中的病毒载体有引发癌症的副作用。几年前，在法国一项基因治疗实验中，一种逆转录病毒在三个儿童中引发白血病[4]；2001 年，华盛顿大学分子生物学家 Sands 发现，在出生时接受过病毒的小鼠，在中年时发展出肝肿瘤的比率较高。Sands 小组的实验证据表明，基因治疗病毒载体的确会引发癌症，他们向敲除小鼠和正常小鼠注射 AAV 病毒载体，结果前一组发展出肝肿瘤的比率为 33%～56%，后一组发展出肝肿瘤的比率为 4%～8%[5]。2007 年 5 月，又有一位美国少年在接受用病毒作载体的基因治疗过程中突然死亡，美国食品和药品监督管理局（FDA）下令停止所有用病毒作为载体的基因治疗的临床实验，并且彻底查清已接受治疗的 500 多名患者的情况[6]。由此可见，基因治疗目前最需要解决的问题是寻找安全、高效的基因传递体系，非病毒载体具有安全、使用简单、制备方便、便于保存和检验等优势，是基因治疗载体的主要发展方向。

阳离子型聚合物是最重要的非病毒载体之一，有望替代病毒成为常用的基因传递载体，然而目前大多数已合成的聚合物由于毒性高、传递效率低，在临床上应用得很少[7~18]。阳离子型聚合物能够和基因复合，形成尺寸为几十纳米至几百纳米的聚电解质复合物（polyplex）粒子，紧密的 polyplex 可以保护基因避免核酸酶对基因的降解，从而把基因安全地输送到细胞内。研究表明，阳离子型聚合物传递效率低的主要原因之一是输送到细胞内的 polyplex 不能快速解体而释放出基因进入细胞核来表达一定的蛋白。因此，解决阳离子型聚合物传递效率低的关键问题是使在细胞内的 polyplex 能够快速地解体并释放出基因。polyplex 的

性能和行为能够随物理环境或酶的改变而发生变化，这为提高基因的传递效率提供了一个很好的途径。外界的温度和光等刺激以及细胞内、外化学和生物酶（如谷胱甘肽）浓度梯度和 pH 的梯度等可以诱导 polyplex 在细胞内解离并释放出 DNA，从而提高基因传递效率，如图 1 所示。本章将简单介绍环境响应型聚合物基因治疗载体研究的最新进展。

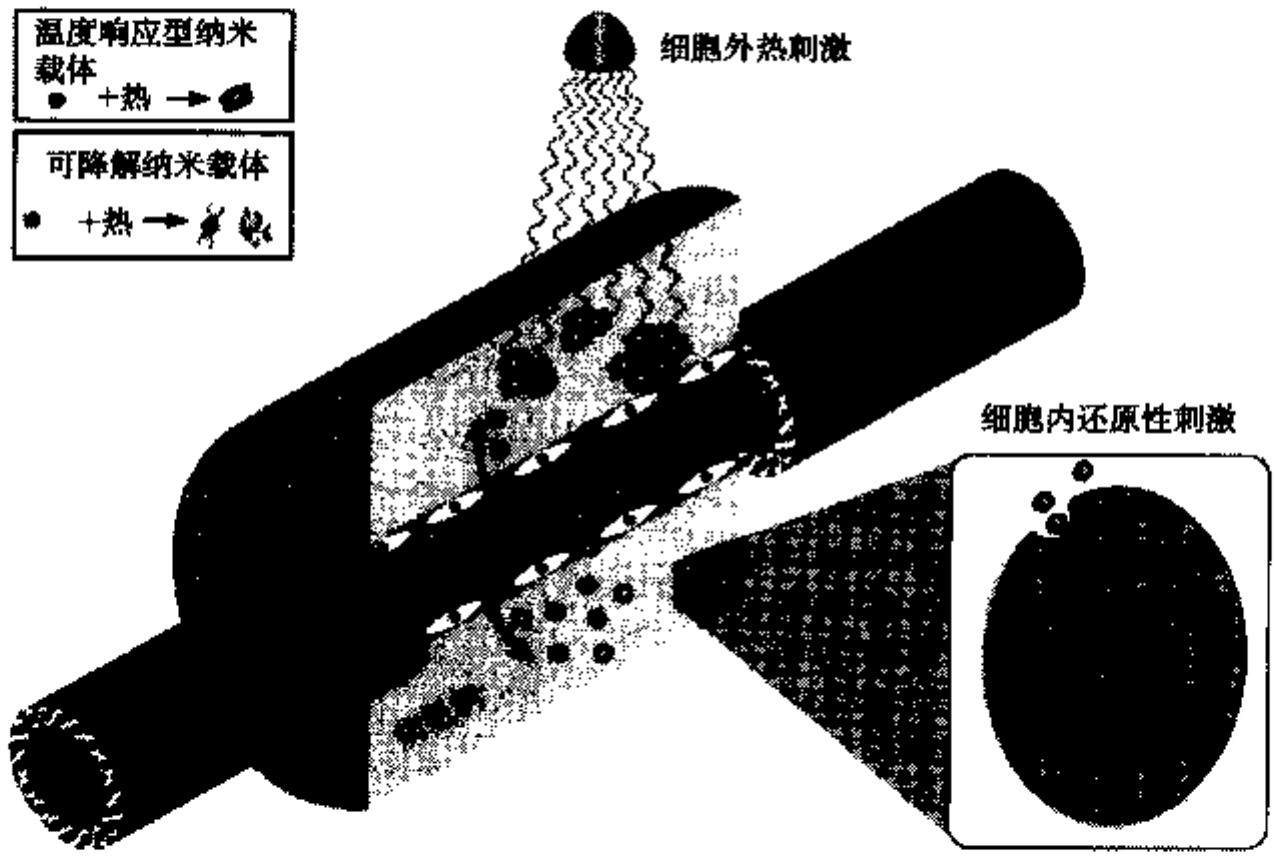


图 1　温度响应的基因传递示意图（引自：*Small*，2007，3：54～57）

1. 谷胱甘肽响应的基因传递系统

血液中（氧化环境）和细胞内（还原环境）的环境有很大的不同，血液中和细胞内所含的化学和生物酶的种类及浓度也有很大的区别。例如，血液中谷胱甘肽的浓度为几微摩浓度，而细胞内谷胱甘肽的浓度为几十毫摩浓度。另外，二硫键（—S—S—）对谷胱甘肽非常敏感，几微摩浓度的谷胱甘肽对二硫键没有影响，即二硫键在几微摩浓度的谷胱甘肽溶液中是稳定的；然而，几十毫摩浓度的谷胱甘肽溶液可以使二硫键发生断裂[19]。把这种对生物酶响应的二硫键引入到 polyplex 中，由于细胞内几十毫摩浓度的谷胱甘肽溶液可以使 polyplex 中的二硫键发生断裂，polyplex 发生解体并释放出与聚合物结合的基因，从而有利于基因进入细胞核表达一定的蛋白。含二硫键的聚合物在细胞内降解为较小的分子，其毒性因而大大地降低，它是目前已知最合适的聚合物基因传递载体之一。

Hong 和 Pan 等通过含有二硫键（—S—S—）的双丙烯酸酯与等摩尔的 *N*-甲基乙二胺进行迈克尔加成聚合来制备含二硫键的聚酯-胺[20]。在研究中发

现，含有二硫键的聚酯-胺的拓扑结构可以简单通过改变聚合反应温度来进行控制：较低的聚合温度有利于形成线形聚合物，而较高的聚合温度有利于形成超支化聚合物。得到的线形聚合物和超支化聚合物在 DTT、谷胱甘肽等还原性物质的作用下能够降解成小分子（图 2）。这类谷胱甘肽响应的线形聚合物和超支化聚合物在基因和药物的传递等方面有潜在的用途。

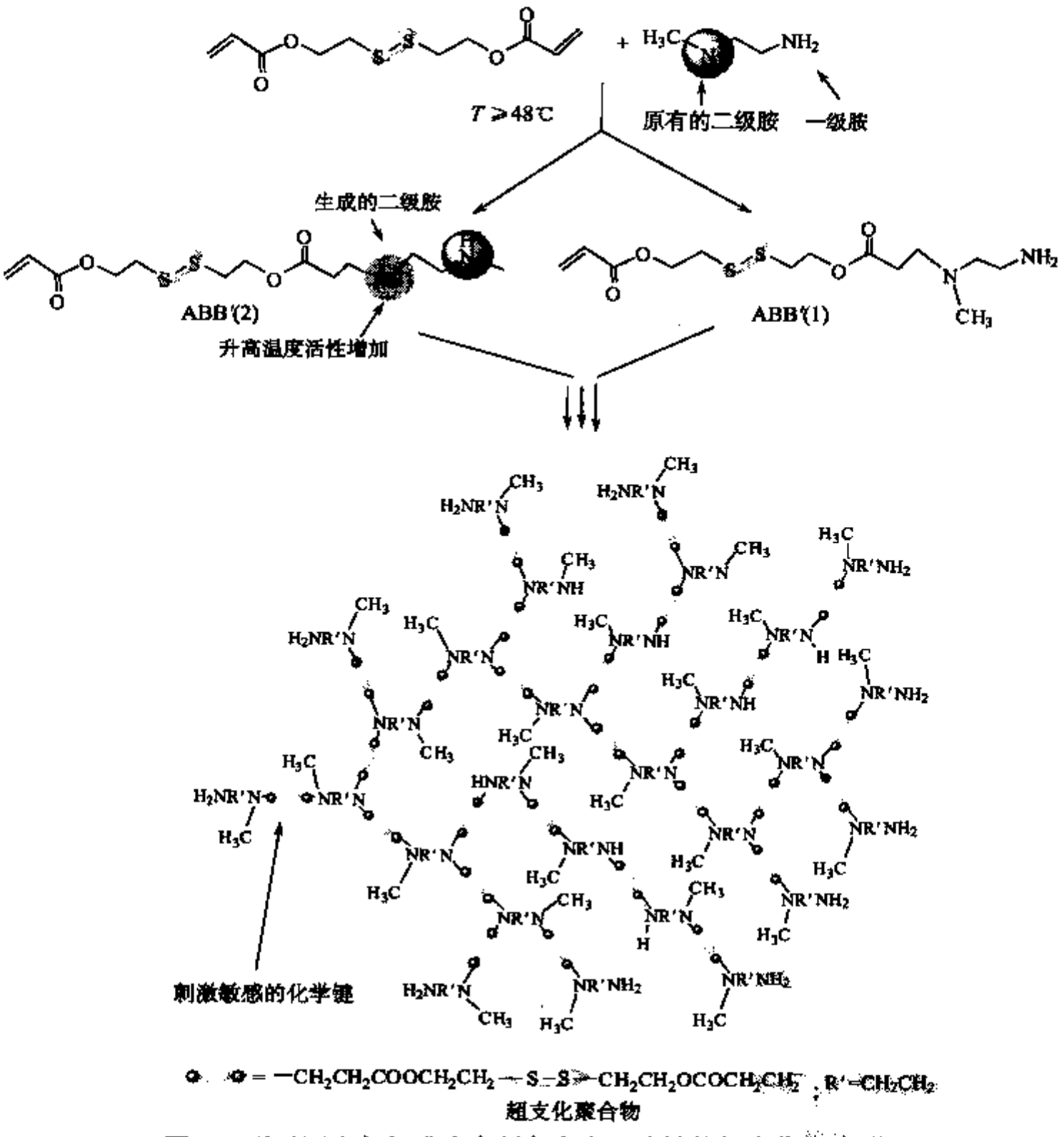


图 2 通过迈克尔加成聚合制备含有二硫键的超支化聚酯-胺

（引自：*J. Am. Chem. Soc.* 2007，129：5354～5355）

Zhong 和 Engbersen 等最近通过多种一级胺和含有二硫键的胱胺双丙烯酰胺的迈克尔加成聚合，制得了一系列生物可降解的线形聚（酰胺-胺）[21,22]，如图 3 所示。这些聚（酰胺-胺）在 pH 为 5.1～7.4 的范围内具有比支化 PEI 更高的缓

冲能力，而且能够和 DNA 作用，形成尺寸为 200nm 以下的带正电荷的 polyplex 纳米粒子，它们在中性的环境中能够稳定存在，但是在谷胱甘肽溶液等还原性的环境条件下很快地解体，释放出 DNA。这些含有双硫键的生物可降解聚（酰胺-胺）能够有效地把基因传递到 COS-7 细胞中，基因的传递效率比支化的 PEI 高，而且对于细胞的毒性很小，非常适合作基因传递材料。此外，他们还用同样的方法制备了含二硫键的聚（酰胺-乙烯亚胺）[23,24]，它们能够和小型干扰 RNA（siRNA）复合，把 siRNA 运输到细胞内，并且大大提高了 siRNA 的干扰能力。

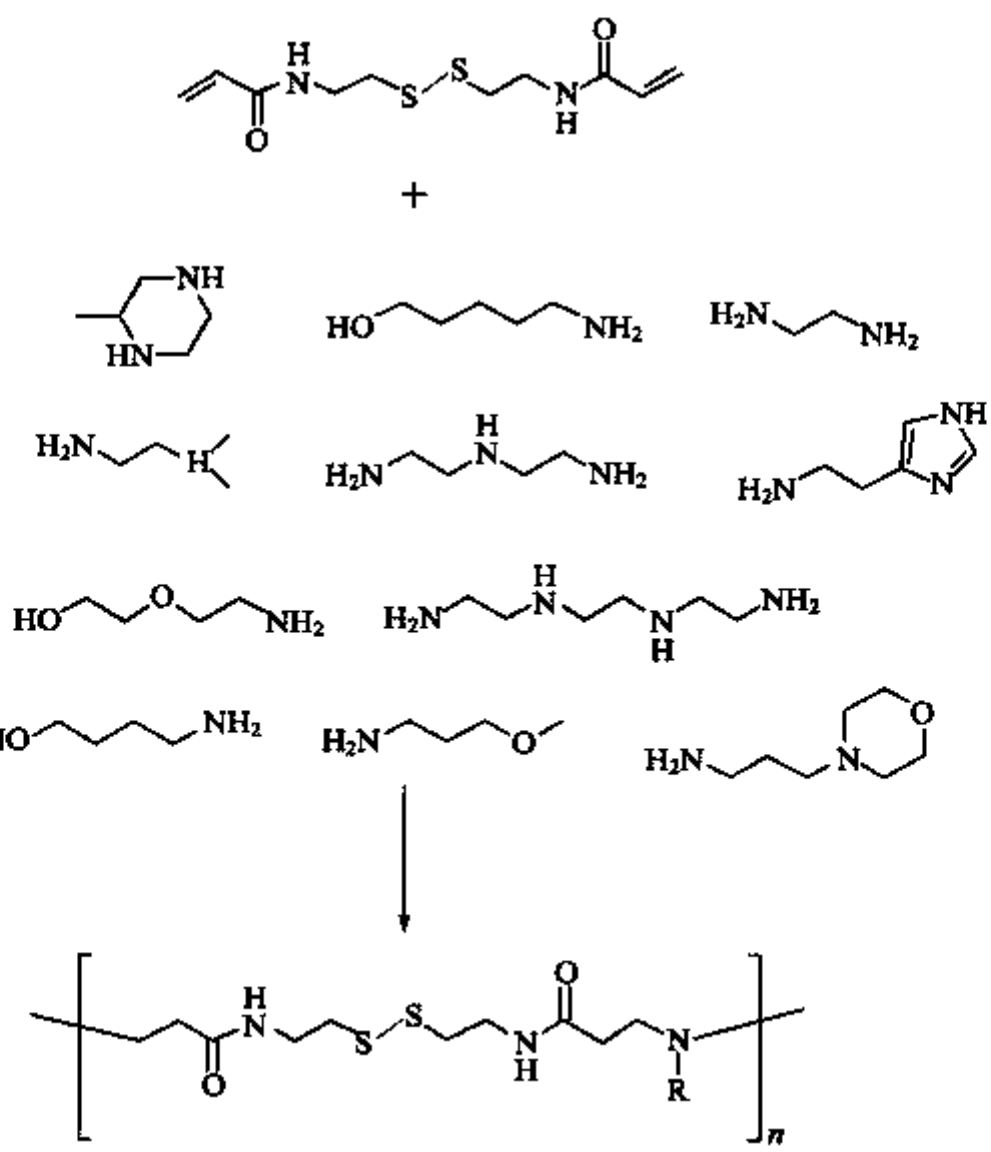


图 3　一级胺和含二硫键的胱胺双丙烯酰胺的迈克尔加成聚合反应

（引自，*Bioconjugate Chem.*，2007，18：138～145）

聚（2-二甲基氨基乙基-甲基丙烯酸酯）（PDMAEMA）阳离子型聚合物由于制备容易，作为基因治疗传递材料得到了广泛的研究。但是 PDMAEMA 作为基因传递材料对细胞的毒性较大，而且难以降解，限制了它在临床上的应用。最近，Oupicky 等通过双 RAFT 链转移剂存在下的 RAFT 聚合成功地制备了末端为二硫代酯基团的 DMAEMA 预聚物，经过胺解，预聚物末端的二硫代酯基团转变为巯基。氧化末端巯基，形成了主链上含有二硫键、高相对分子质量的 PDMAEMA（图 4）。他们发现，主链上含有二硫键的 PDMAEMA 能够把基因传递

到 B16F10 细胞中，它的基因传递效率要比一般的 PDMAEMA 大很多，而且对细胞的毒性要比一般的 PDMAEMA 小很多[25,26]。

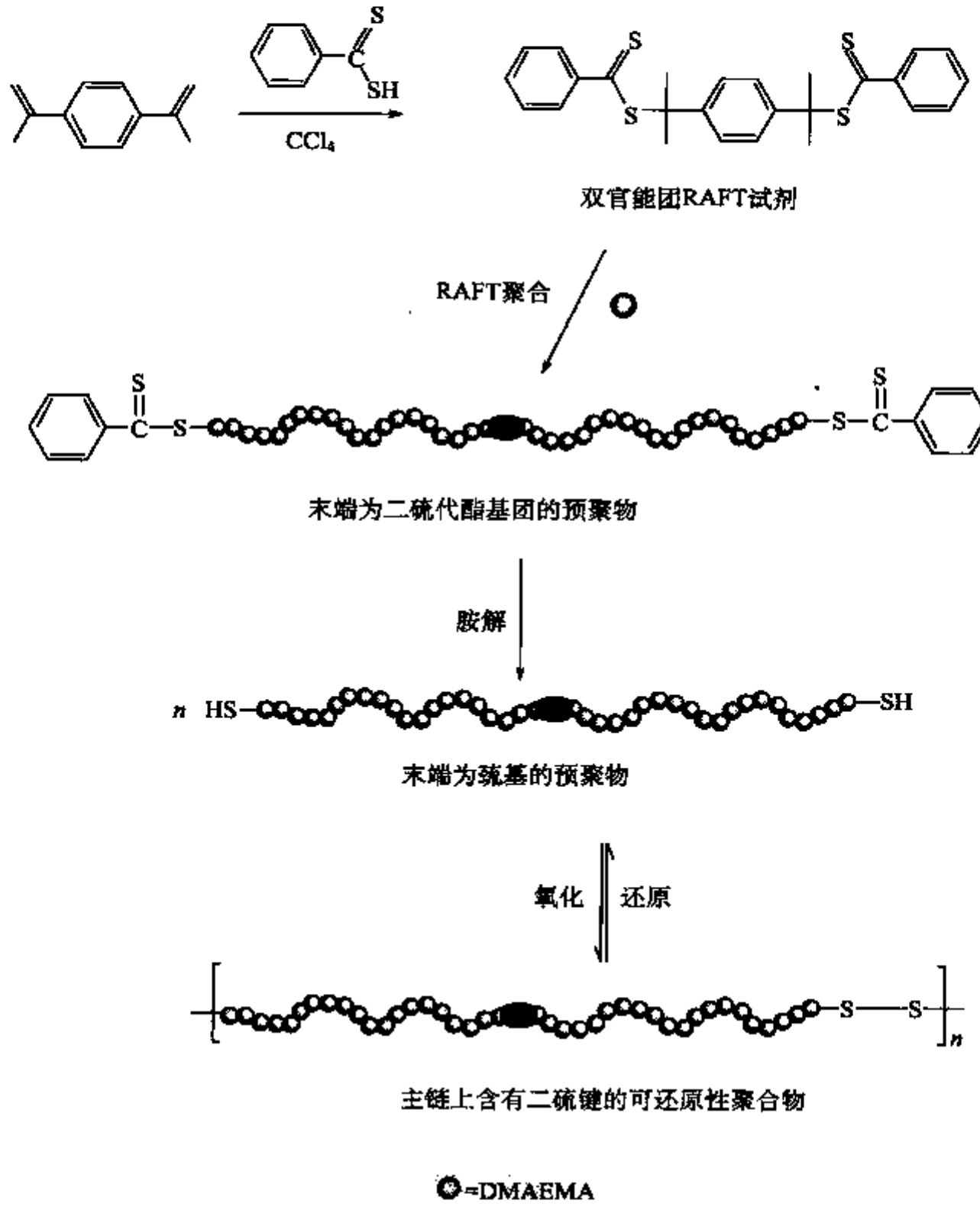


图 4 通过 RAFT 聚合方法合成主链上含有二硫键的聚（2-二甲基氨基乙基-甲基丙烯酸酯）
（引自：*Biomacromolecules*, 2007, 8, 2038～2044）

聚乙烯亚胺（polyethylenimine，PEI）具有很高的基因传递效率，然而由于它具有相对分子质量较大、难降解、胺基密度很大等特性，它的毒性也很高。最近，Park 等用氧化聚合的方法合成了一系列线形的聚（硫化乙烯亚胺）[poly(ethylenimine sulfide)，PEIS]，如图 5 所示。这些 PEIS 有很高的基因传递效率，同时，他们用荧光显微镜来跟踪 PEIS 在 HeLa 细胞中的降解情况，发现

PEIS 在 3h 以内完全分解。由于 PEIS 进入细胞后能够快速地分解，它对细胞的毒性与 PEI 相比降低了很多[27]。

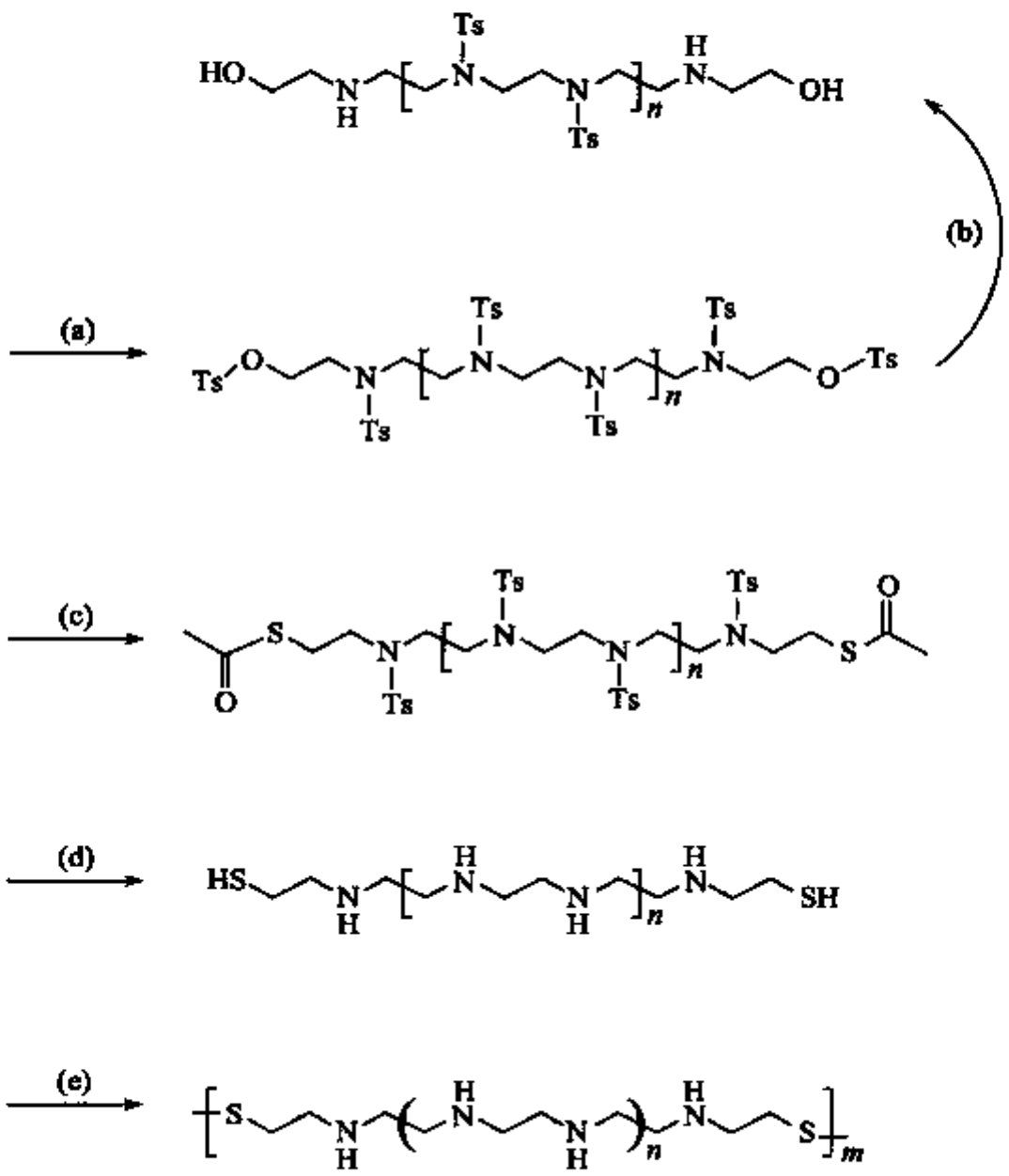


图 5　用氧化聚合的方法合成线形的聚（硫化乙烯亚胺）
（引自：*Bioconjugate Chem.*，2007，18，13～18）

Caruso 等最近报道了可降解的聚电解质胶囊，可用于装载 DNA。他们用表面带正电荷的 SiO_2 粒子为模板，先把 DNA 吸附在 SiO_2 的表面，随后通过 LBL 技术在吸附有 DNA 的 SiO_2 表面进行巯基官能化的聚（甲基丙烯酸）（PMASH）和聚（乙烯基吡咯烷酮）（PVPON）的自组装，交联后除去 SiO_2 模板，就得到了装满 DNA 的对谷胱甘肽响应的胶囊，如图 6 所示。这种方法不仅可以装载较多的 DNA，在制备的过程中 DNA 能够稳定存在，而且胶囊被细胞吞噬后很快地解体而释放出 DNA，这样的胶囊在基因和药物等的输送方面有非常好的应用前景[28]。

为寻找安全、高效的基因传输体系，麻省理工大学的 Langer 等做了很多相关的研究工作。最近，他们合成了可生物降解的、能够对细胞内的环境做

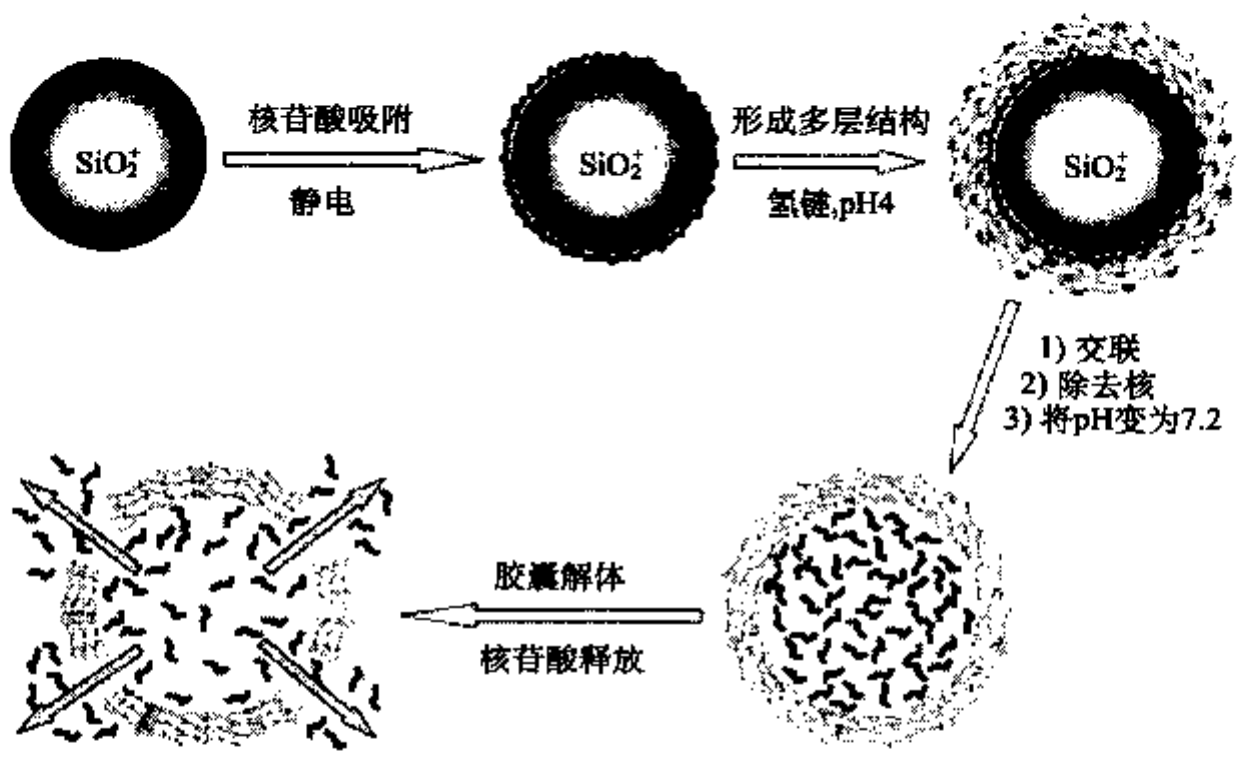


图 6 聚电解质胶囊装载和释放核苷酸的示意图

(引自：*Angew. Chem. Int. Ed.*，2006，45：7743～7745)

出响应的基因传递系统。他们首先用 2-(吡啶基二硫)-乙胺[2-(pyridyldithio)-ethylamine，PDA]和双丙烯酸酯的迈克尔加成反应合成了侧链为吡啶基二硫单元的聚酯-胺 [poly (amino ester)，PAE]。这些聚酯-胺带有正电荷，可降解，对于生物分子中的硫醇基团有很高的反应活性。PAE 与多肽 RGDC 和巯基乙胺 (mercaptoethylamine，MEA) 反应分别形成 PAE-RGDC 和 PAE-MEA (图 7)，它们都能够很好地和 DNA 复合成 polyplex，这些 polyplex 被细胞吞噬以后，对细胞内的谷胱甘肽的浓度有响应，使 polyplex 解离，从而释放出 DNA。他们在研究中发现，PAE-RGDC 和 PAE-MEA 能够高效地把基因运输到人的肝癌细胞中，而且毒性非常小，因此这一类侧链含有二硫键的聚合物适合作基因传递材料[17]。

Kataoka 等[29]分别用 3-(2-吡啶基二硫) 丙酸琥珀酰亚胺酯 (SPDP) 和 Traut 试剂 (2-imino thiolane) 对聚乙二醇-聚赖氨酸嵌段共聚物 (PEG-PLL) 进行巯基化，通过 SPDP 引入巯基使聚赖氨酸链段的正电荷密度降低，而用 Traut 试剂巯基化时正电荷密度保持不变。巯基化的 PEG-PLL 与质粒 DNA 通过二硫键交联形成 polyplex，尺寸约为 100nm (图 8)。这两种方法都能防止 polyplex 在细胞外的氧化环境中发生分解，但是只有用 SPDP 巯基化的 polyplex 在细胞内的还原环境中释放 DNA 的效率较高，这种对细胞内、外环境的敏感性使其对 293T 细胞的转染效率比用 Traut 试剂巯基化的 polyplex 高 50 倍。这说明正电荷密度和 polyplex 中二硫键交联之间的平衡对于质粒 DNA 的传递及可控

释放起到至关重要的作用。

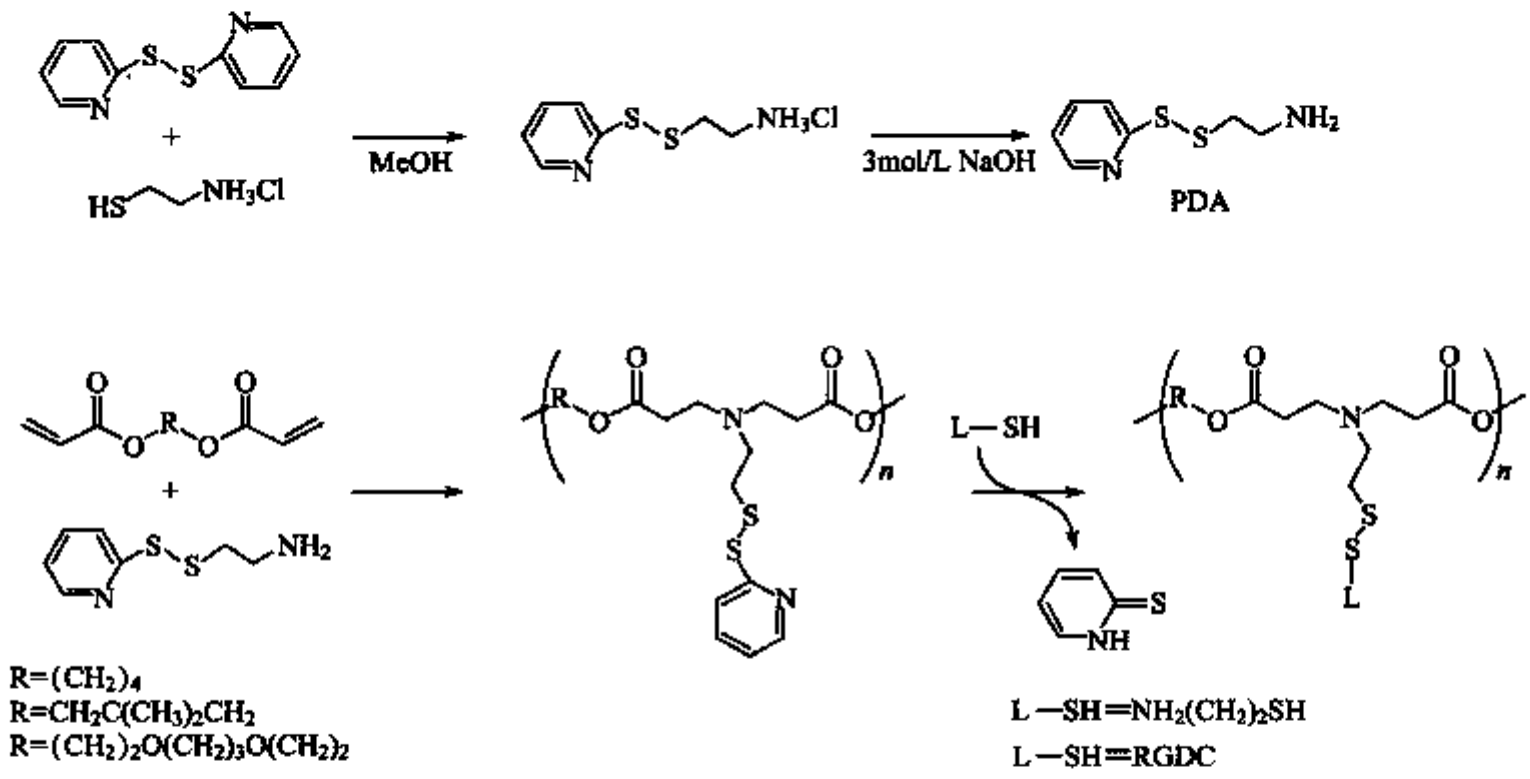


图 7　侧链为多肽 RGDC 和巯基乙胺的聚酯-胺的合成

（引自：*J. Am. Chem. Soc.*，2006，128：12726～12734）

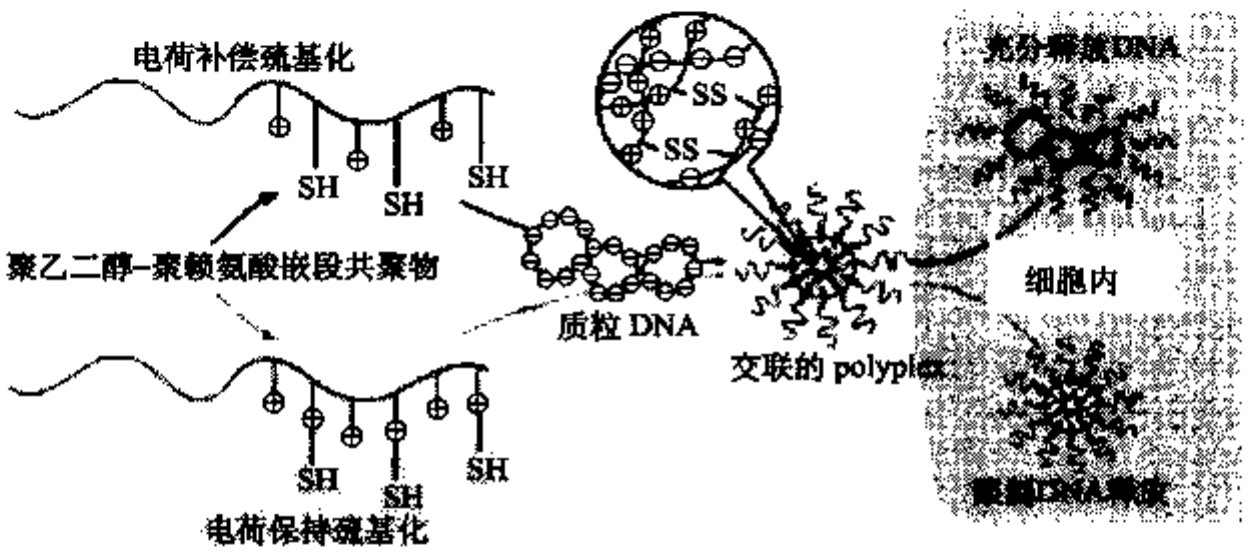


图 8　巯基化的 PEG-PLL 与 DNA 通过二硫键交联形成 polyplex 及 DNA 释放示意图

（引自：*J. Am. Chem. Soc.*，2004，126：2355～2361）

2. 光响应的基因传递系统

用光作为外界刺激实现基因的可控释放具有很多优点：光刺激容易实施，对生物体无害，而且可以实现定时、定点控制，所以光响应基因传递系统成为研究的热点之一。

Rotello 等通过光响应的硝基苄酯基团把带正电荷的单元连接到金纳米粒子的表面上，使金纳米粒子的表面带有正电荷。带正电荷的金纳米粒子通过静电作

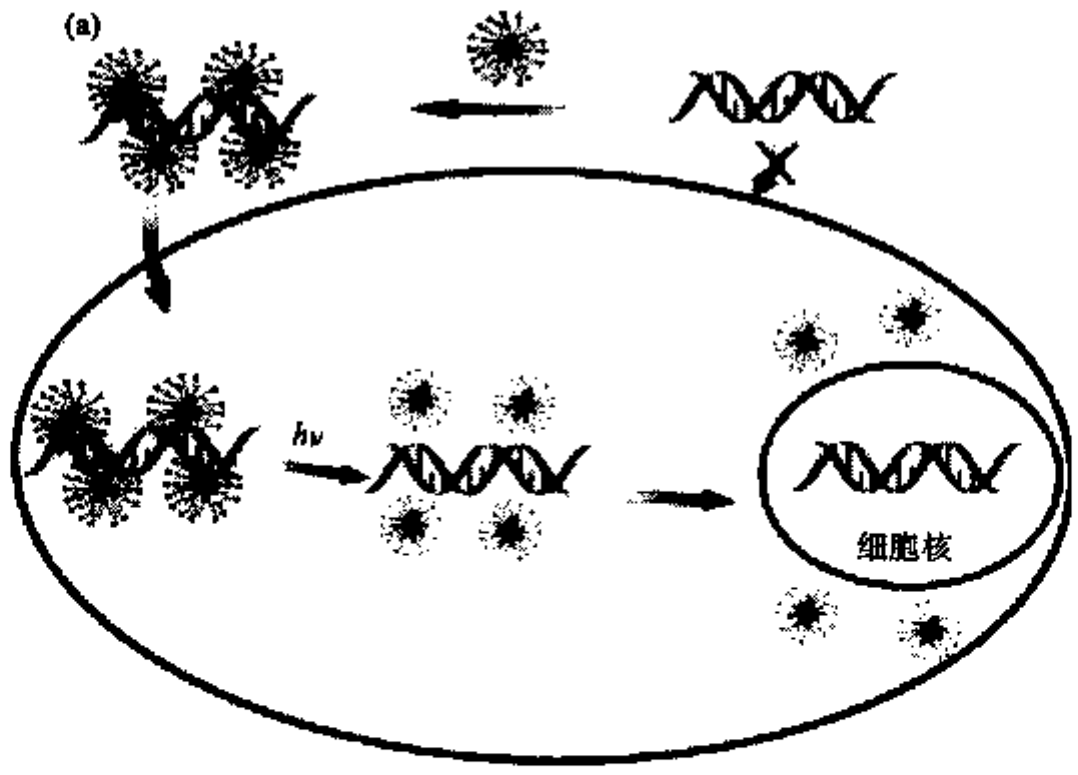


图 9　光诱导表面带正电荷的金纳米粒子与 DNA 复合体解离的示意图

（引自：*Angew. Chem. Int. Ed.*，2006，45：3165～3169）

用和 DNA 形成复合体，复合体可被细胞吞噬，这样 DNA 就被带正电荷的金纳米粒子运输到细胞中。在紫外光的作用下，硝基苄酯键断裂，金纳米粒子表面的化学结构发生了变化，带有负电荷，从而释放出 DNA 进入细胞核，如图 9 所示。荧光显微镜的结果表明，DNA 确实被运输到细胞内并释放出来，而且具有很好的 DNA 复制效果[30]。

树枝状聚合物作为非病毒载体应用得非常广泛，但如果 DNA 和树枝状聚合物之间的作用力太强，DNA 释放会比较困难，因而降低了转染效率。Smith

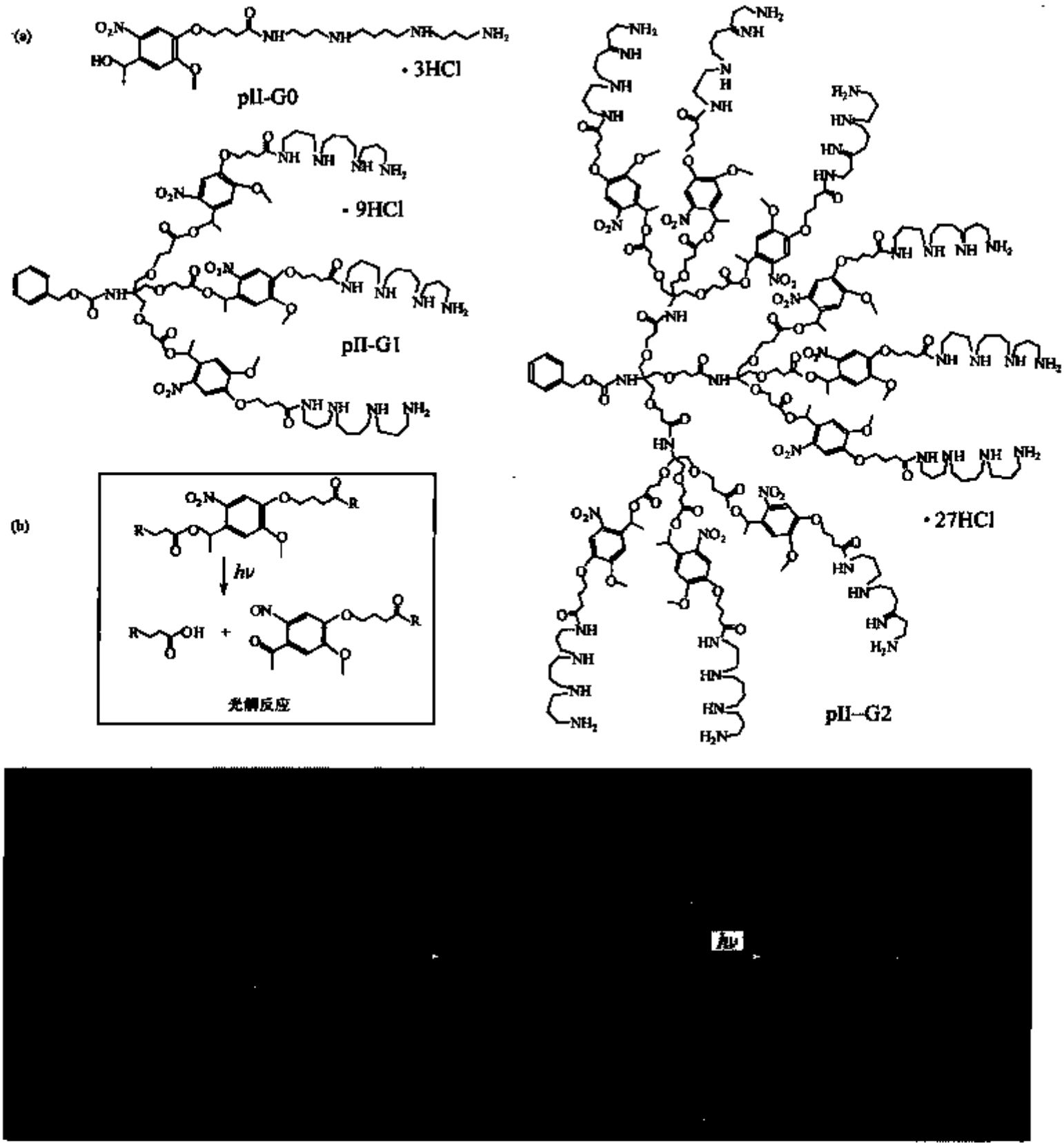


图 10　光诱导表面带正电荷的树枝状聚合物与 DNA 复合体解离的示意图

(引自：*Angew. Chem. Int. Ed.*，2007，46，7600~7604)

等将 DNA 和可光降解的树枝状聚合物结合，实现了 DNA 的光可控释放。他们合成了末端带有精胺基团（spermine groups）的树枝状分子 pⅡ-G1 和 pⅡ-G2（图 10），通过精胺基团上的正电荷与 DNA 作用形成了树枝状聚合物和 DNA 的复合体，这样 DNA 就可以被运输到细胞内。当这些树枝状聚合物和 DNA 的复合体完全进入细胞中时，用波长为 350nm 的紫外光照射，树枝状分子发生光降解，树枝状分子和 DNA 之间的相互作用被破坏，树枝状聚合物和 DNA 的复合体解离，快速释放出 DNA 进入细胞核。这类树枝状分子在纳米生物技术领域有很好的应用前景[31]。

3. 温度响应的基因传递系统

聚乙烯亚胺（PEI）作为基因传递材料具有较高的传递效率。最近，Oupicky 等把温度敏感性的聚（*N*-异丙基丙烯酰胺）（PNIPAM）接枝到支化的聚乙烯亚胺上形成了 PEI-*g*-PNIPAM 接枝共聚物。PEI-*g*-PNIPAM 的最低临界溶解温度（LCST）为 30～32 °C，PEI-*g*-PNIPAM 可以和 DNA 复合形成 polyplex，polyplex 的 LCST 升高到 34～35 °C。他们在研究中发现，在低于 LCST 的温度条件下，细胞吞噬 polyplex 的量与基因的转染效率都较低，然而在高于 LCST 的温度条件下，细胞吞噬 polyplex 的量与基因的转染效率都提高了很多。另外，他们还发现，PEI-*g*- PNIPAM 的细胞毒性也对温度有一定的依赖性[32]。

最近，Oupicky 等合成了双响应性的基因传递材料。他们首先合成了两种双官能的 RAFT 试剂，并分别进行 2-二甲基氨基乙基-甲基丙烯酸酯和 *N*-异丙基丙烯酰胺的 RAFT 聚合反应，得到了两端均为二硫代碳酸酯基团的聚（2-二甲基氨基乙基-甲基丙烯酸酯）（PDMAEMA）和聚（*N*-异丙基丙烯酰胺）。然后，他们把不同质量比的 PDMAEMA 和 PNIPAM 混合在一起，同时进行二硫代碳酸酯基团的胺解和形成的末端巯基的氧化，形成了通过二硫键连接起来的 PDMAEMA 和 PNIPAM 的多嵌段聚合物，如图 11 所示。他们在研究中发现，PDMAEMA 和 PNIPAM 多嵌段聚合物的 LCST 对 pH 有依赖性，LCST 随 pH 的升高而降低。在温度高于 LCST 时，PNIPAM 聚集在一起，形成以 PNIPAM 为核和 PDMAEMA 为壳的表面带正电荷的纳米粒子，这种纳米粒子对于谷胱甘肽和 DTT 响应，在一定浓度的谷胱甘肽的条件下，纳米粒子会解体。另外，他们还发现 PDMAEMA 和 PNIPAM 的多嵌段聚合物可以和 DNA 复合，形成尺寸约为 200 nm 的 polyplex 纳米粒子，这些纳米粒子可以把 DNA 运输到细胞内，基因的复制效率对 PNIPAM 的含量有一定的依赖性[33]。

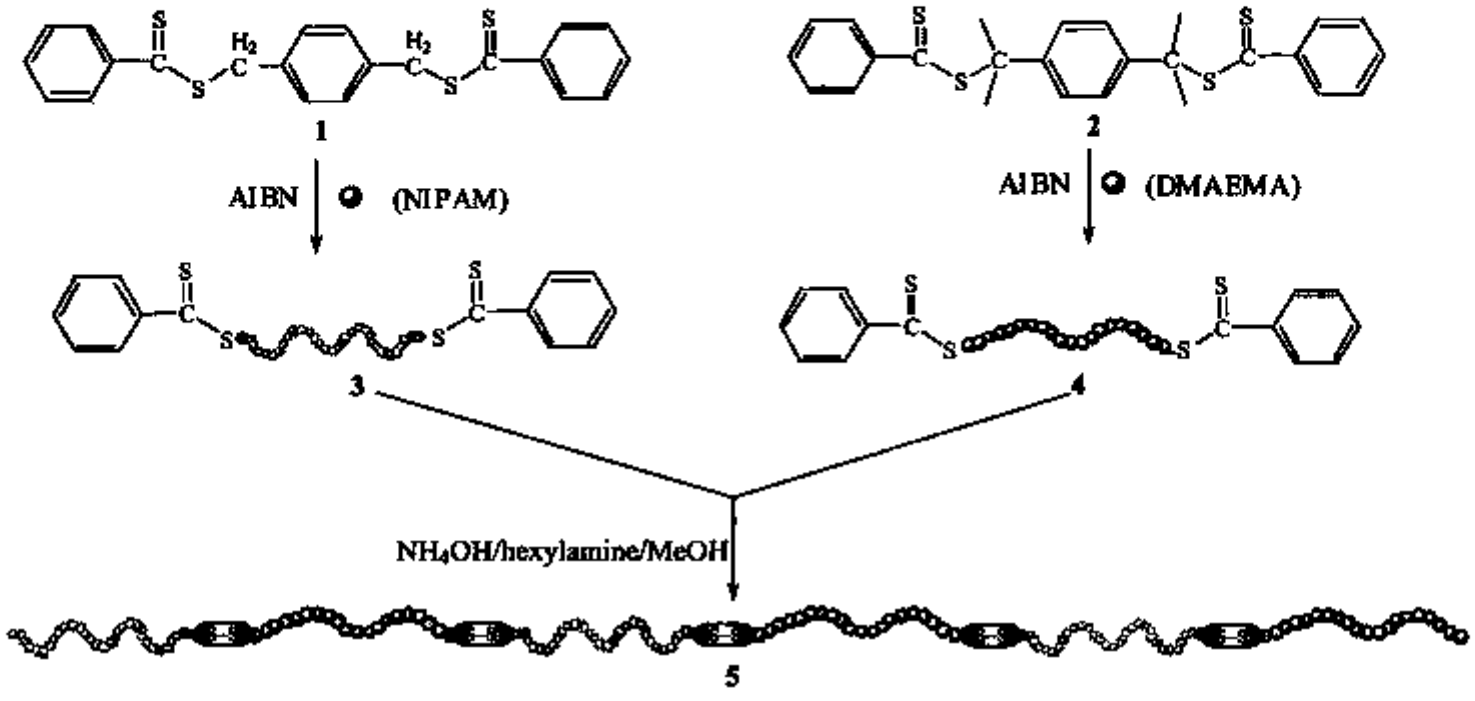


图 11 通过 RAFT 聚合方法合成用二硫键连接起来的聚（2-二甲基氨基乙基-甲基丙烯酸酯）和聚（*N*-异丙基丙烯酰胺）的多嵌段聚合物

（引自：You Y Z, Zhou Q H, Manickam D S, Oupicky D. *Macromolecules*, 2007 (in press)）

4. pH 响应的基因传递系统

研究表明，pH 也可以作为一种刺激来调控基因的传递。Oishi 等最近合成了 pH 响应型的聚乙二醇-聚硅胺-聚(2-二甲基氨基乙基-甲基丙烯酸酯)三嵌段聚合物（lactosylated PEG-*b*-polysilamine-*b*-poly[2-(*N*, *N*-dimethylamino) ethyl methacrylate]（lac-PEG-PSAO-PAMA)），lac-PEG-PSAO-PAMA 和 DNA 复合形成了纳米尺度、三层结构的 polyplex 粒子，如图 12 所示。当 pH 从 7.4 降到 4.0 时，随着聚硅胺被质子化，聚硅胺由最初不溶状态的球状变成了可溶的、刚硬的棒状，因此 polyplex 粒子的尺度变大。聚硅胺含有 2 种氮原子中心，它们的 pK_a分别为 8.6 和 5.8，因此 polyplex 粒子在血管中移动的时候是稳定的，但是当 polyplex 粒子进入内涵体的酸性环境中时，聚硅胺的构型就会发生变化，polyplex 粒子能够逃逸到细胞质中，从而有利于基因的表达。实验结果也证明了这一点，没有 PSAO 链段的 lac-PEG-PAMA 二嵌段聚合物的基因传递效率要比 lac-PEG-PSAO-PAMA 低很多[34,35]。

DNA 与聚乙烯亚胺（PEI）和 pH 敏感的聚甲基丙烯酰基磺胺二甲氧哒嗪[poly(methacryloyl sulfadimethoxine)]-聚环氧乙烷两嵌段共聚物（PSD-*b*-PEG）复合，形成 polyplex 纳米粒子（图 13）。DNA/PEI/PSD-*b*-PEG 形成的 polyplex 纳米粒子直径约为 300nm，在 pH 为 7.4 时，细胞毒性和转染效率低，主要由于 PEI 被 PSD-*b*-PEG 屏蔽，PEI/DNA 复合物上的 PSD-*b*-PEG 降低了 PEI 上的正

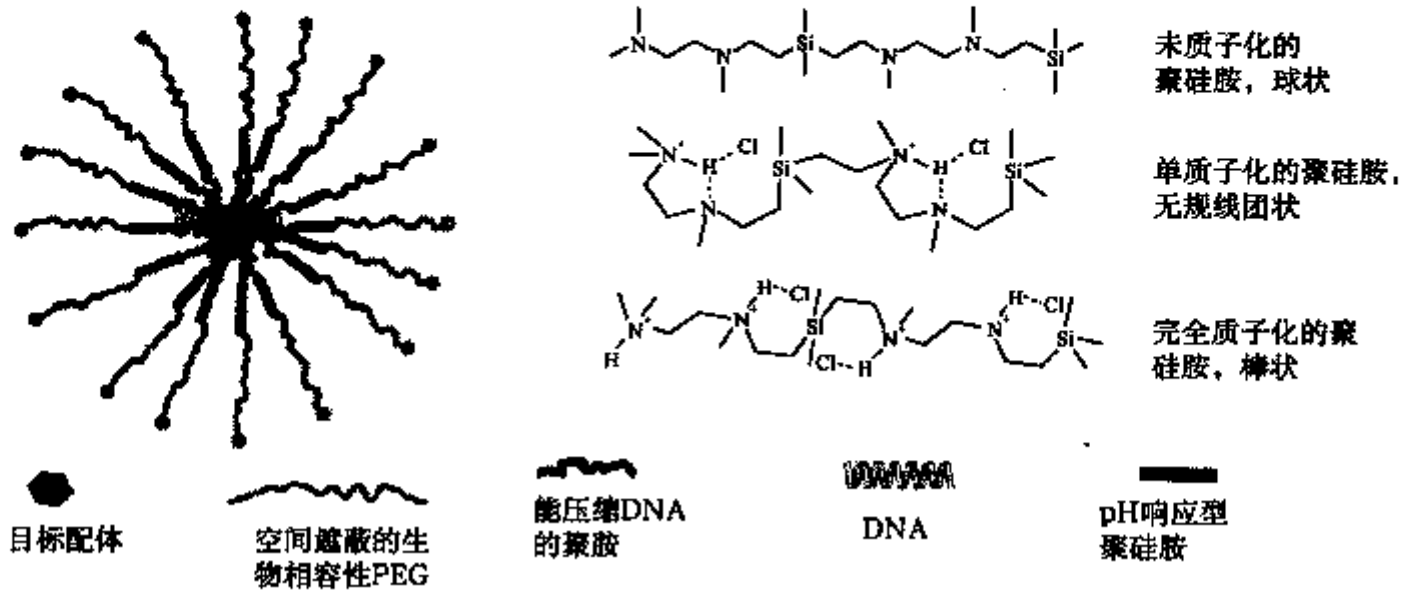


图 12 Lac-PEG-PSAO-PAMA 和 DNA 复合形成了三层结构的 polyplex 示意图

（引自：*The AAPS Journal*，2007；9（2）Article 26）

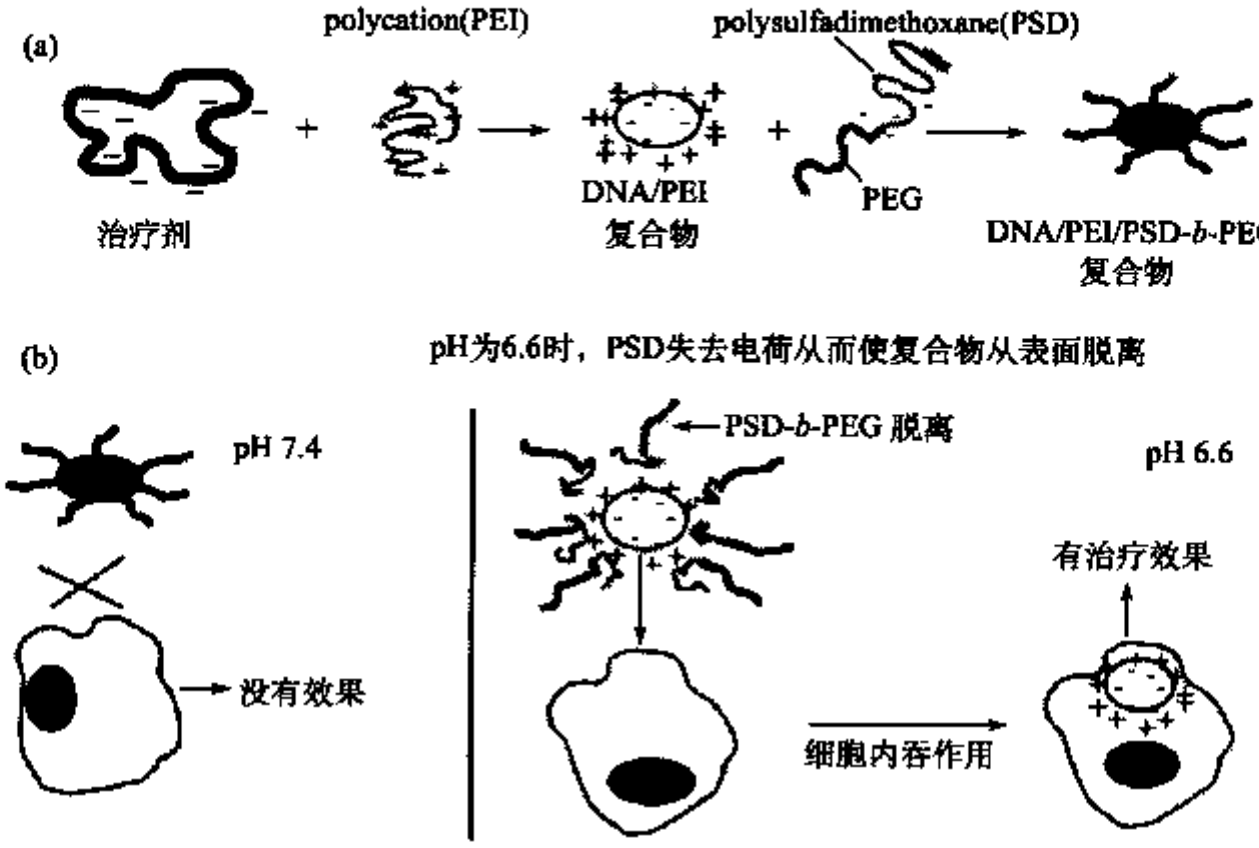


图 13 （a）DNA 与 PEI 和 PSD-*b*-PEG 复合，形成 polyplex 纳米粒子；（b）在 pH 为 7.4 时，PSD-*b*-PEG 对 PEI 起到屏蔽作用，在癌细胞 pH 环境下（pH=6.6），PSD-*b*-PEG 从纳米粒子表面脱离

（引自：*Biomacromolecules*，2006，7：64～70）

电荷与细胞间的相互作用，使细胞毒性降低了 60%。pH 为 6.6 时，纳米粒子具有高的细胞毒性和较高的转染效率，其主要原因是 PSD-*b*-PEG 从纳米粒子表面脱离，使 PEI 和细胞能够发生相互作用。PSD-*b*-PEG 能够分辨正常细胞和癌细胞微小的 pH 差别，在针对癌细胞的药物靶向释放领域有非常好的应用前景[36]。

5. 展　望

环境响应型聚合物基因治疗载体的研究已经取得了一定的进展，但是离临床应用还有一定的距离。今后主要的发展方向是在聚合物载体上连接靶向性基团，如特异性抗体、转铁蛋白等，使其具有对特定细胞的靶向性，针对不同的疾病采用不同的控释体系进行靶向性治疗。进一步提高聚合物载体的基因传递效率，降低细胞毒性，并使其能快速感知环境变化，迅速做出响应。设计多功能的基因传递体系，如能同时传递药物和基因的聚合物载体，从而实现基因和药物的同时治疗；或者是对多种生物、化学酶以及物理环境敏感的基因传递体系。

参 考 文 献

[1] Anderson W F. Nature, 1998, 392: 25～30

[2] Cavazzana-Calvo M, Hacein-Bey S, Basile C D, Gross F, Yvon E, Nusbaum P, Selz F, Hue C, Certain S, Casanova J L, Bousso P, Le Deist F, Fischer A. Science, 2002, 288: 669～672

[3] Langer R, Tirrell D A. Nature, 2004, 428: 487～492

[4] Hacein-Bey-Abina S, Von Kalle C, Schmidt M, McCormack M P, Wulffraat N, Leboulch P, Lim A, Osborne C S, Pawliuk R, Morillon E, Sorensen R, Forster A, Fraser P, Cohen J I, de Saint Basile G, Alexander I, Wintergerst U, Frebourg T, Aurias A, Stoppa-Lyonnet D, Romana S, Radford-Weiss I, Gross F, Valensi F, Delabesse E, Macintyre E, Sigaux F, Soulier J, Leiva L E, Wissler M, Prinz C, Rabbitts T H, Le Deist F, Fischer A, Cavazzana-Calvo M. Science, 2003, 302: 415～419

[5] Donsante A, Miller D G, Li Y, Vogler C, Brunt E M, Russell D W, Sands M S, Science, 2007, 317, 477

[6] Kaiser J. Science, 2007, 317, 580

[7] Akinc A, Lynn D M, Anderson D G, Langer R. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125: 5316～5323

[8] Liu Y, Wenning L, Lynch M, Reineke T M. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126: 7422, 7423

[9] Pack D W, Putnam D, Langer R. Biotechnology and Bioengineering, 2000, 67: 217～223

[10] Srinivasachari S, Liu Y, Zhang G, Prevette L, Reineke T M. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128: 8176～8184

[11] Licciardi M, Campisi M, Cavallaro G, Cervello M, Azzolina A, Giammona G. Biomaterials, 2006, 27: 2066～2075

[12] Wang Y, Gao S J, Ye W H, Yoon H S, Yang Y Y. Nature Materials, 2006, 5: 791～796

[13] Harada A, Kawamura M, Matsuo T, Takahashi T, Kono K. Bioconjugate Chem., 2006, 17: 3～5

[14] Putnam D. Nature Materials, 2006, 5: 439～451

[15] Nishiyama N, Iriyama A, Jang W D, Miyata K, Itaka K, Inoue Y, Takahashi H, Yanagi Y, Tamaki Y, Koyama H, Kataoka K. Nature Materials, 2005, 4: 934～941

[16] Salem A K, Searson P C, Leong K W. Nature Materials, 2003, 2: 668～671

[17] Zugates G T, Anderson D G, Little S R, Lawhorn I E B, Langer R. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128: 12726～12734

[18] Howard K A, Dong M D, Oupicky D, Bisht H S, Buss C, Besenbacher F, Kjems J. Small, 2007, 3: 54～57

[19] Jones D P et al. Clin. Chim. Acta, 1998, 275: 175

[20] Hong C-Y, You Y-Z, Wu D-C, Liu Y, Pan C-Y. J. Am. Chem. Soc., 2007, 129: 5354, 5355

[21] Lin C, Zhong Z Y, Lok M C, Jiang X L, Hennink W. E, Feijen J, Engbersen J F J. J. Controlled Release, 2006, 116: 130～173

[22] Lin C, Zhong Z Y, Lok M C, Jiang X L, Hennink W E, Feijen J, Engbersen J F J. Bioconjugate Chem. 2007, 18: 138～145

[23] Jeong J H, Christensen L V, Yockman J W, Zhong Z Y, Engbersen J F J, Kim W J, Feijen J, Kim S W. Biomaterials, 2007: 1912～1917

[24] Christensen L V, Chang C W, Kim W J, Kim S W, Zhong Z Y, Lin C, Engbersen J F J, Feijen J. Bioconjugate Chem., 2006, 17: 1233～1240

[25] You Y Z, Manickam D S, Zhou Q H, Oupicky D. Bimacromolecules, 2007, 8: 2038～2044

[26] You Y Z, Manickam D S, Zhou Q H, Oupicky D. J. Controlled Release, 2007, 122: 217～228

[27] Lee Y, Mo H, Koo H, Park J Y, Cho M Y, Jin G W, Park J S. Bioconjugate Chem., 2007, 18: 13～18

[28] Zelikin A N, Li Q, Caruso F. Angew. Chem. Int. Ed., 2006, 45: 7743～7745

[29] Miyata K, Kakizawa Y, Nishiyama N, Harada A, Yamasaki Y, Koyama H, Kataoka K. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126: 2355～2361

[30] Han G, You C C, Kim B J, Turingan R S, Forbes N S, Martin C T, Rotello V M. Angew. Chem. Int. Ed., 2006, 45: 3165～3169

[31] Kostiainen M A, Smith D K, Ikkala O. Angew. Chem. Int. Ed., 2007, 46: 7600～ 7604

[32] Bisht H S, Manickam D S, You Y Z, Oupicky D. Biomacromolecules, 2006, 7: 1169～1178

[33] You Y Z, Zhou Q H, Manickam D S, Oupicky D. Macromolecules, 2007 (in press)

[34] Oishi M, Kataoka K, Nagasaki Y. Bioconjugate Chem., 2006, 17: 677～688

[35] Heath F, Haria P, Alexander C. The AAPS Journal, 2007, 9 (2) Article 26

[36] Sethuraman V A, Na K, Bae Y H. Biomacromolecules, 2006, 7: 64～70

第五篇

超分子组装与超分子聚合物

由小分子自组装来构筑超分子聚合物

黄飞鹤

（浙江大学理学院化学系　杭州　310027）

传统化学，也称为分子化学，它研究原子如何通过共价键而构成分子；超分子化学的研究对象是分子以上的层次，它研究分子如何通过非共价键相互作用自组装成分子聚集体，这些分子聚集体在拓扑学上具有重要意义，而且具有非常重要的实际应用[1]。传统高分子的重复单元是通过共价键连接在一起的，将超分子化学和高分子合成化学紧密结合，借助于分子间弱的非共价键相互作用使单体在溶液中自组装来“合成”超分子聚合物是高分子合成化学领域的最新进展之一，也是当前高分子科学领域内的研究热点[1a,1b,1d,1f,1g,1j,1q,1s,1t]。超分子聚合物，从狭义上来讲，指的是小分子单体借助于非共价键相互作用（包括氢键、π-π 堆积作用、亲水憎水作用、金属配位作用、静电作用、电荷转移作用等）自组装而得到的聚合物，其重复单元之间只有非共价键相互作用力；从广义上来讲，也可以包括从大分子自组装而得到的聚合物[1s,1t]、准聚轮烷[2]和聚轮烷[2]。但在这里我们只讨论狭义上的超分子聚合物，即从小分子自组装而形成的超分子聚合物。

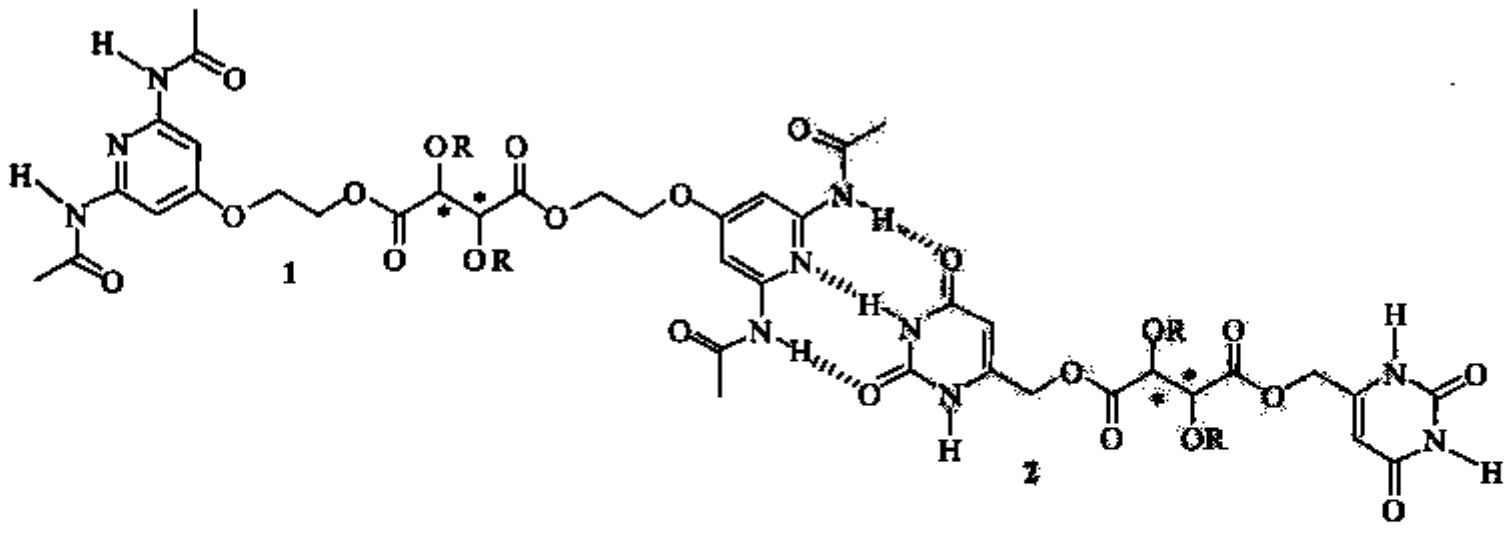
之所以要进行超分子聚合物方面的研究，原因主要有以下几点：第一，从理论方面考虑，既然传统上我们可以利用共价键作用来制备聚合物，那么我们是否可以利用非共价键相互作用力来制备聚合物呢？需要通过具体实践来回答这个问题。第二，由于非共价键相互作用的可逆性，几乎所有已报道的超分子聚合物在溶液中处于热力学平衡状态，而且非共价键相互作用力的强弱与温度有关。也就是说温度越高，非共价键相互作用力越弱，这使得超分子聚合物具有热响应性，即随外界温度的升高，超分子聚合物会发生降解，这样体系的黏度会降低，流动性增加；但当温度降低时，超分子聚合物会再一次形成，这种特性使超分子聚合物具有相对于传统高分子材料更好的热加工性。第三，非共价键相互作用的可逆性也使超分子聚合物具有自我修复能力[3]。第四，由于非共价键相互作用力的引入，利用超分子聚合的方法可以制备某些通过传统的高分子化学所不能制备的聚合物。第五，通过合理的分子设计，可以利用超分子聚合物制备一些环境响应性材料。第六，除了上面提到的更好的热加工性、自我修复能力、环境响应性之外，由于非共价键相互作用的引入，超分子聚合物是否还具备其他一些独特性能呢？这些性能是否有什么独特应用呢？这些也会使人们对超分子聚合物的理论研

究和实际制备产生浓厚的兴趣。目前，超分子聚合物的制备除了基于学术兴趣以外，已经在某些方面得到具体的应用。例如：某些氢键型超分子聚合物可用于遥爪齐聚物的制备或对现有聚合物的改性[1q]。荷兰的 Meijer 研究小组正在进行超分子聚合物的商业化工作[3]。另外，超分子聚合物体系也为理论高分子学者提供了很好的、新颖的研究体系，超分子聚合物其热力学本质使得理论研究不必考虑传统高分子必然涉及的动力学[1q]。基于非共价键相互作用来设计与制备具有新颖结构和性能的超分子聚合物已经受到科学家们的普遍重视，并已成为高分子科学和超分子化学的重要发展方向。近几年，在美国化学会每年举行的两次全国会议上，其高分子分会专门设立此方向的分会场就充分说明了这一点。考虑到超分子聚合物研究的重要性，超分子聚合物被国家自然科学基金委员会确定为“十一五”规划的择优支持领域。

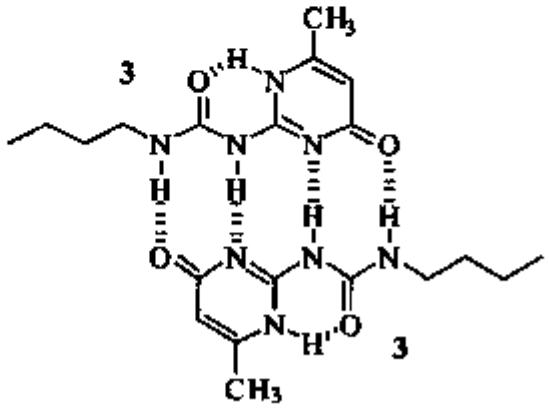
根据重复单元间主要的非共价键相互作用力，超分子聚合物主要可分为四类：基于多重氢键的超分子聚合物，基于主客体互穿结构的超分子聚合物，金属配位超分子聚合物，以及基于 π-π 堆积相互作用的超分子聚合物。下面就按这四个方面对超分子聚合物领域内的进展做一个简单的总结。

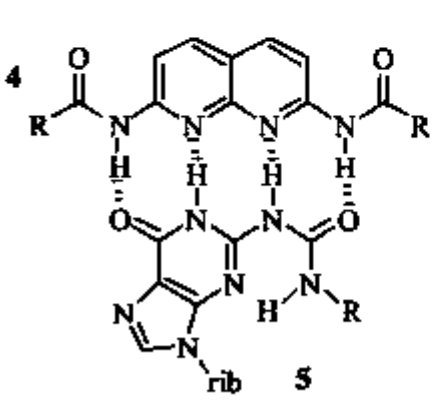
1. 基于多重氢键的超分子聚合物

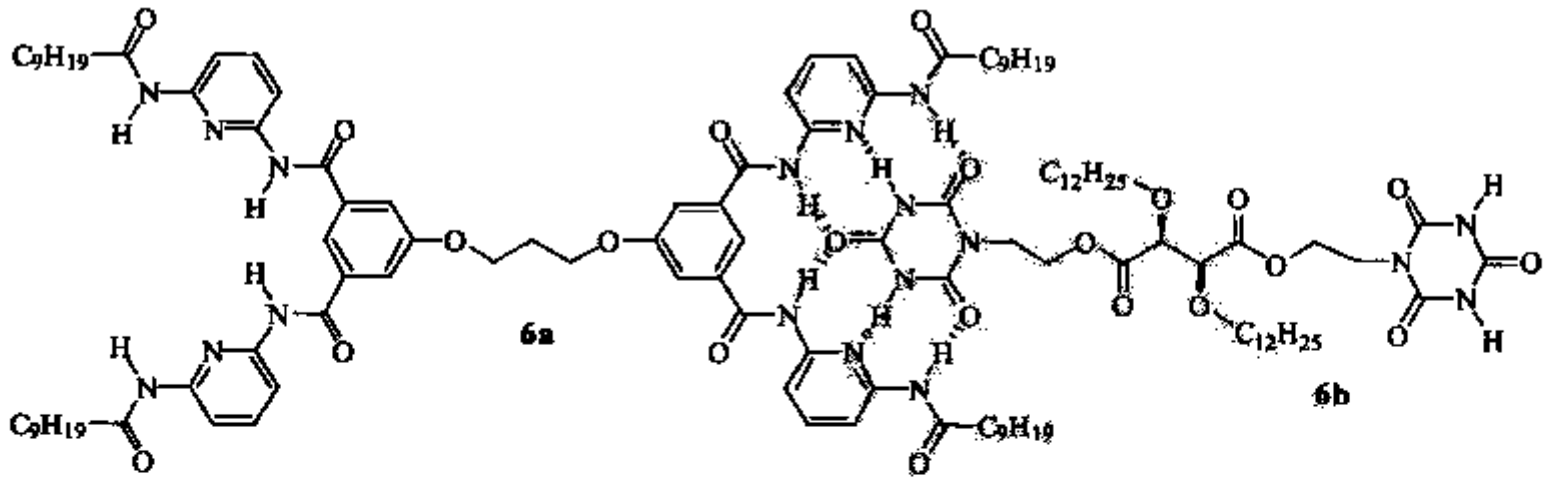
氢键在遗传信息的传递等生命过程中起到了非常重要的作用，在超分子化学中也得到了广泛的研究，基于多重氢键相互作用的超分子聚合物是报道最多的一类超分子聚合物。实际上，第一个超分子聚合物就是基于多重氢键的，它是由法国著名超分子化学家、诺贝尔奖获得者 Lehn 及合作者在 1990 年报道的[4e]，这是由一个两端含有尿嘧啶的单体 **1** 和一个两端含有 2，6-吡啶二胺衍生物的单体 **2**，在溶液中通过 DAD-ADA 三重氢键相互作用等物质的量浓度自组装而成的。这里 D 表示氢键给体而 A 为氢键受体，D 和 A 都是高电负性的原子，并且 A 上必须有孤对电子。



后来，Meijer 研究小组[5]运用 DDAA-AADD 四重氢键相互作用（类似于二聚体 **3 · 3**），美国的 Zimmerman 研究小组[6]运用 DAAD-ADDA 四重氢键相互作用（类似于二聚体 **4 · 5**），Rudkevich 研究小组[7]运用四脲官能团化的杯［4］芳烃也制备了一些基于多重氢键相互作用的超分子聚合物，这些超分子聚合单体单元之间的络合常数在氯仿中高达 10^7 L/mol。Meijer 研究小组在氯仿中所制备的小分子超分子聚合物其聚合度达到 700，分子质量达到 500 kDa[5a]。他们进一步发现，在线性低聚物的两端引入 DDAA 多重氢键官能团可以戏剧性地改变高分子材料的性质[5b]，如在分子质量为 3.5 kDa 的碳氢低聚物两端引入 DDAA 多重氢键官能团后，高分子在室温下由一个黏稠液体转化成一个弹性固体。Lehn 研究小组[4b]将 DAD-ADA 三重氢键相互作用进一步扩展到 DADDAD-ADAADA 六重氢键相互作用而制备了以化合物 **6a**，**6b** 和 **7** 为单体的超分子共聚物。这些研究表明，超分子聚合物的聚合度不仅和单体的初始浓度密切相关。而且和单体之间络合的强弱密切相关。为了得到高相对分子质量的超分子聚合物，不但需要单体有好的溶解度，而且单体之间要有高络合强度。非共价键相互作用是和溶剂的极性相关的，溶剂极性越低，非共价键相互作用越强。所以，为了得到高相对分子质量的超分子聚合物，在单体溶解度许可的条件下，超分子聚合往往是在低极性溶剂（如氯仿）中进行的。

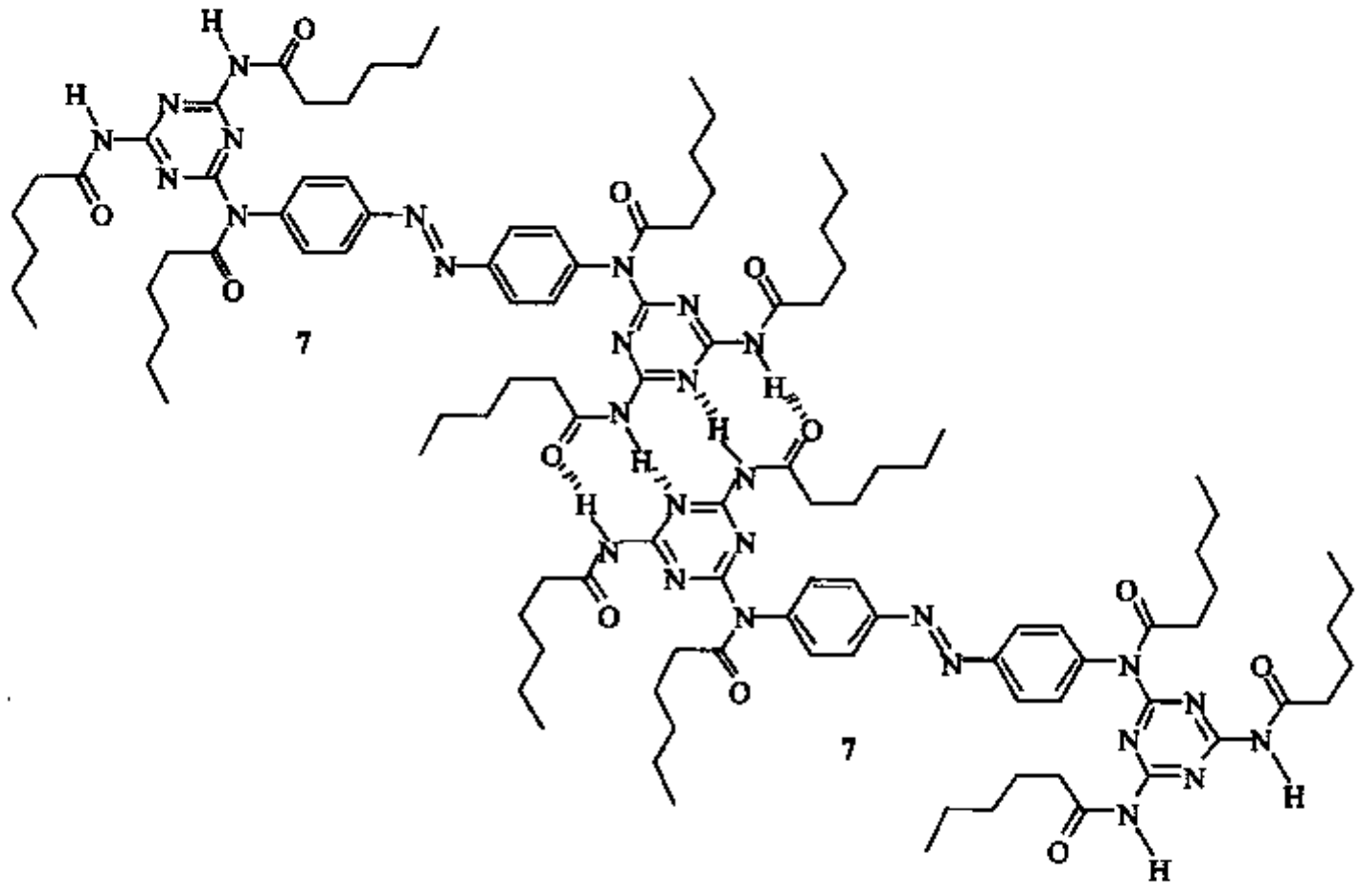






清华大学的 Zhang 研究小组[8]基于 DADA-ADAD 四重氢键相互作用以偶氮苯衍生物 **7** 制备了有望应用于激光诱导表面起伏光栅的超分子聚合物膜，它可以

保持良好的稳定性直到 100℃。



2. 基于主客体互穿结构的超分子聚合物

之所以要利用主客体互穿结构来制备超分子聚合物至少有如下两点原因：第一，基于主客体互穿结构可以制备永久性机械互锁型超分子聚合物，这一点在采用以上所讨论到的多重氢键机理时是办不到的。第二，基于主客体互穿结构可以制备一些独特的环境响应型超分子聚合物材料。但是到目前为止，基于主客体互穿结构超分子聚合物的相关报道很少。

自从 Pederson 于 1967 年报道了冠醚的模板合成以及它们和金属阳离子的络合以来，冠醚在超分子化学中得到了广泛的应用，已成为了主客体化学中最为常用的主体，冠醚及其衍生物不但可以和金属阳离子络合，而且可以和有机阳离子客体（如铵盐和吡啶盐）络合。Stoddart 研究小组[9]尝试着利用含有一个冠醚主体单元和一个有机客体单元（paraquat 衍生物或二级铵盐）AB 型单体（**8** 和 **9**）来制备线形超分子聚合物，但由于他们所做的超分子聚合是在低浓度下进行的，再加上单体之间的络合常数较低（$<10^3$ L/mol），他们并没有得到真正的超分子聚合物。

Gibson 研究小组先是利用含一个双苯间 32-冠-10 主体单元和一个 paraquat 客体单元的 AB 型单体 **10** 在丙酮中自组装而得到了一线形超分子均聚物[10a]，后利用含有两个双苯并 24-冠-8 主体单元的 A_2 型单体 **11** 和含有两个二级铵盐客体

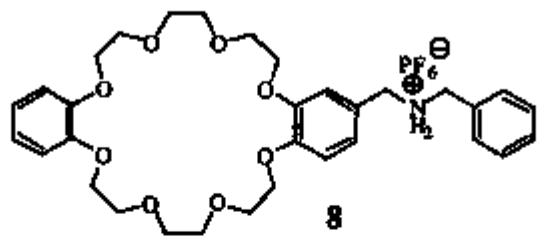
单元的 B_2 型单体 **12** 在体积比为 1∶1 的丙酮和氯仿混合物中等摩尔自组装而得到了一线形超分子共聚物[10b,c]，双官能团单体 **13** 和 **14a** 以及双官能团单体 **15** 和 **14b** 在溶液中等摩尔自组装也得到了超分子共聚物[10d,10f]。他们用核磁共振谱研究了在不同单体初始浓度时单体上氢原子化学位移相对于未络合时变化的大小，从而推算了主体和客体单元的络合百分数，并从理论上估算了超分子聚合物的聚合度和相对分子质量大小。例如，当单体 **10** 在丙酮中的初始浓度为 1mol/L 时，对应的超分子聚合物聚合度为 50 而分子质量约为 50 kDa[10a]。这些超分子聚合物的形成进一步得到了黏度测试和质谱的证实。更为重要的是，由于超分子聚合物链之间的缠结作用，从单体 **11** 和单体 **12** 所得到的超分子共聚物溶液中可以拉出直径达 10μm 的纤维[10b]。他们发现，在稀释的溶液中（对于基于单体 **11** 和单体 **12** 的体系而言，单体初始浓度小于或等于 1mol/L）自组装所得到的主要是环状二聚体，而在单体初始浓度高于某一临界值（对于基于单体 **11** 和单体 **12** 的体系而言，单体初始浓度大于或等于 500mmol/L）时，环状低聚物的浓度不再增加，而主要得到线形超分子聚合物，这一临界浓度主要取决于单体之间络合的强弱。络合越强，临界浓度越低；络合越弱，临界浓度越高。这些研究不但表明基于主客体化学，确实可以通过单体在溶液中自组装而得到超分子聚合物，而且说明了为了有效地制备高相对分子质量超分子聚合物，有必要大大提高主客体之间的络合常数。正是为了有效地制备高相对分子质量的超分子聚合物，本章作者[11]在 Gibson 研究小组攻读博士学位期间和在浙江大学开展独立的研究工作后，设计和制备了一系列基于冠醚的穴状三桥大环主体，通过改变大环主体空腔的大小以及氢键作用点数目的多少来研究这些因素对它们与 paraquat 络合能力的影响。相对于简单的冠醚主体，这些穴状三桥大环主体对 paraquat 客体结合能力有了高达 9000 倍的提高，并且发现了由于穴状三桥大环结构的形成可以得到协同络合[11b]，这些穴状三桥大环主体可以和 paraquat 衍生物形成主客体互穿结构。另外，Gibson 研究小组也利用了一个含一个双苯间 32-冠-10 主体单元和两个 paraquat 客体单元的 AB_2 型单体 **16** 制备了一个三维超分子超支化聚合物[10e]。

Harada 研究小组以环糊精作为主体在水溶液中合成了基于亲水憎水作用的一系列超分子聚合物[12]。在水中，尺寸较大的金刚烷基团不能和空腔尺寸较小的 α-环糊精络合但却可以和空腔尺寸较大的 β-环糊精形成稳定的络合物，尺寸较小的苯基团可以与 α-环糊精和 β-环糊精形成络合物，但由于金刚烷基团在尺寸上和 β-环糊精有更好的吻合，所以 β-环糊精对金刚烷基团的络合强度远远大于对苯基团的络合强度。这样，当含苯基团客体和含金刚烷客体在水中有相同的浓度时，β-环糊精将选择性地络合含金刚烷基团的客体。因此，由一个含有 α-环糊精主体单元和金刚烷客体单元的 AB 型单体和一个含有 β-环糊精主体单元和苯客体

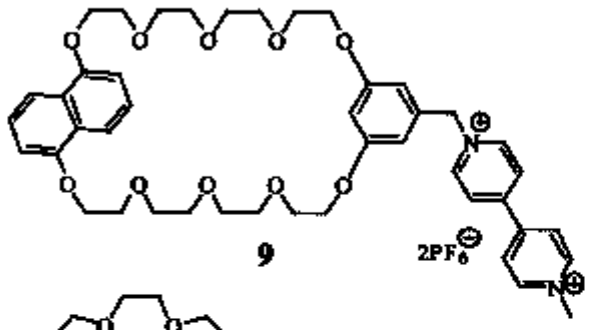
单元的 AB 型单体在水中进行自组装，Harada 研究小组成功地制备了一线形超分子交替共聚物[12a]；从一个以 α-环糊精为环状分子而其线状分子的一个端基为 β-环糊精而其另一端基为金刚烷的轮烷（rotaxane）在溶液中自组装，他们成功地制备了一个多聚轮烷超分子聚合物[12b]；他们同样成功地制备了一个线形手性超分子聚合物[12c]。

Tato 研究小组[13]制备了含有两个 β-环糊精主体单元的 A_2 单体，含有三个 β-环糊精主体单元的 A_3 单体，以及含两个金刚烷基团客体单元的 B_2 单体，然后以这些单体在水中自组装来构筑超分子聚合物。他们发现，这些主体和客体单元在络合过程中是互相独立的，并且由 A_2 单体和 B_2 单体超分子共聚所得到的是线性超分子聚合物，而由 A_3 单体和 B_2 单体超分子共聚所得到的是树枝状超分子聚合物。

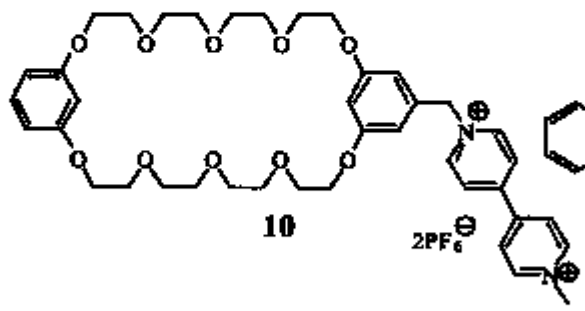
Haino 研究小组[14]利用杯[5]芳烃和 C_{60} 富勒烯之间的主客体络合制备了纳米超分子聚合物网络。



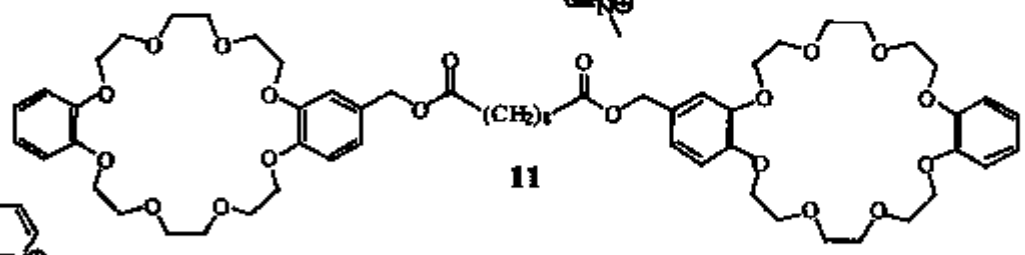
8



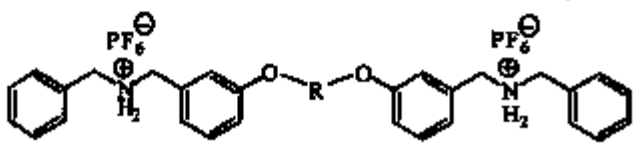
9



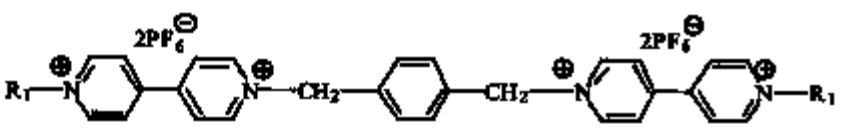
10



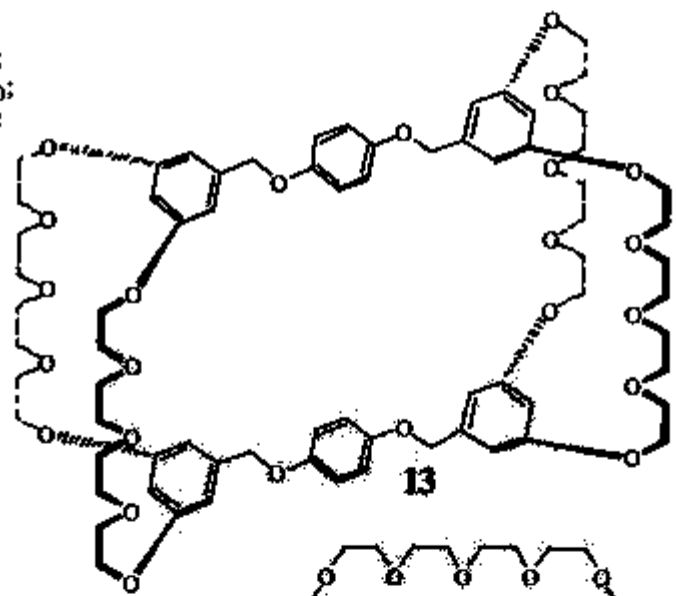
11



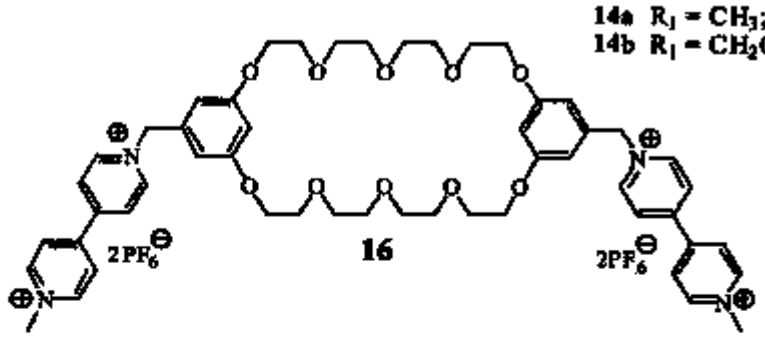
12a R=$(CH_2)_4$;
12b R=$(CH_2)_{10}$;
12c R=$(CH_2)_{22}$



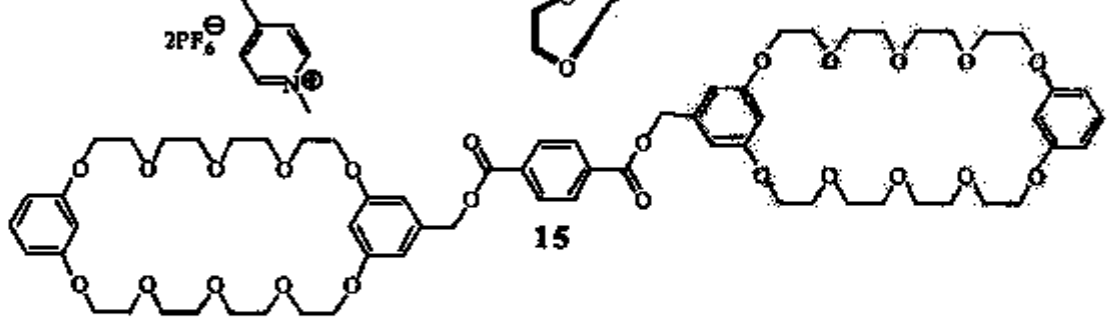
14a $R_1 = CH_3$;
14b $R_1 = CH_2CH_2OH$



13



16



15

3. 金属配位超分子聚合物

金属配位超分子聚合物的重复单元是通过金属配位键连接而成的，它们可溶于溶剂，在溶液中的聚合度具有浓度依赖性，在溶液中的形成是动态可逆的。尽管到目前为止报道的配位聚合物已经不计其数，但它们大部分只能以固态形式存在，可溶于溶剂的配位聚合物只占少数，而在溶液中其形成具备动态可逆性的配位聚合物就更少了，所以并不是所有的配位聚合物都是超分子聚合物。金属的引入可以改善聚合物的电子转移和输运过程、光合作用的能量转换、催化反应的能力、磁性、氧化还原性质，这些使金属配位超分子聚合物在生物医用和纳米技术等方面有着广泛的潜在应用[15]。

第一个金属配位超分子聚合物是由 Velten 等[16]于 1996 年报道的，它是由配体 **17** 和正一价铜在溶液中发生金属配位而形成的（图 1）。在没有竞争性溶剂（如乙腈）存在的情况下，它可以达到很高的聚合度。在金属配位竞争性溶剂乙腈中，不能得到超分子聚合物，而在金属配位非竞争性溶剂 1，1，2，2-四氯乙烷中，可以得到超分子聚合物。在配体 **17** 的 1，1，2，2-四氯乙烷溶液中，当以正一价铜离子滴定配体 **17** 时，在二者具有等物质的量浓度时，体系具有高黏度，显示出有高相对分子质量超分子聚合物形成。

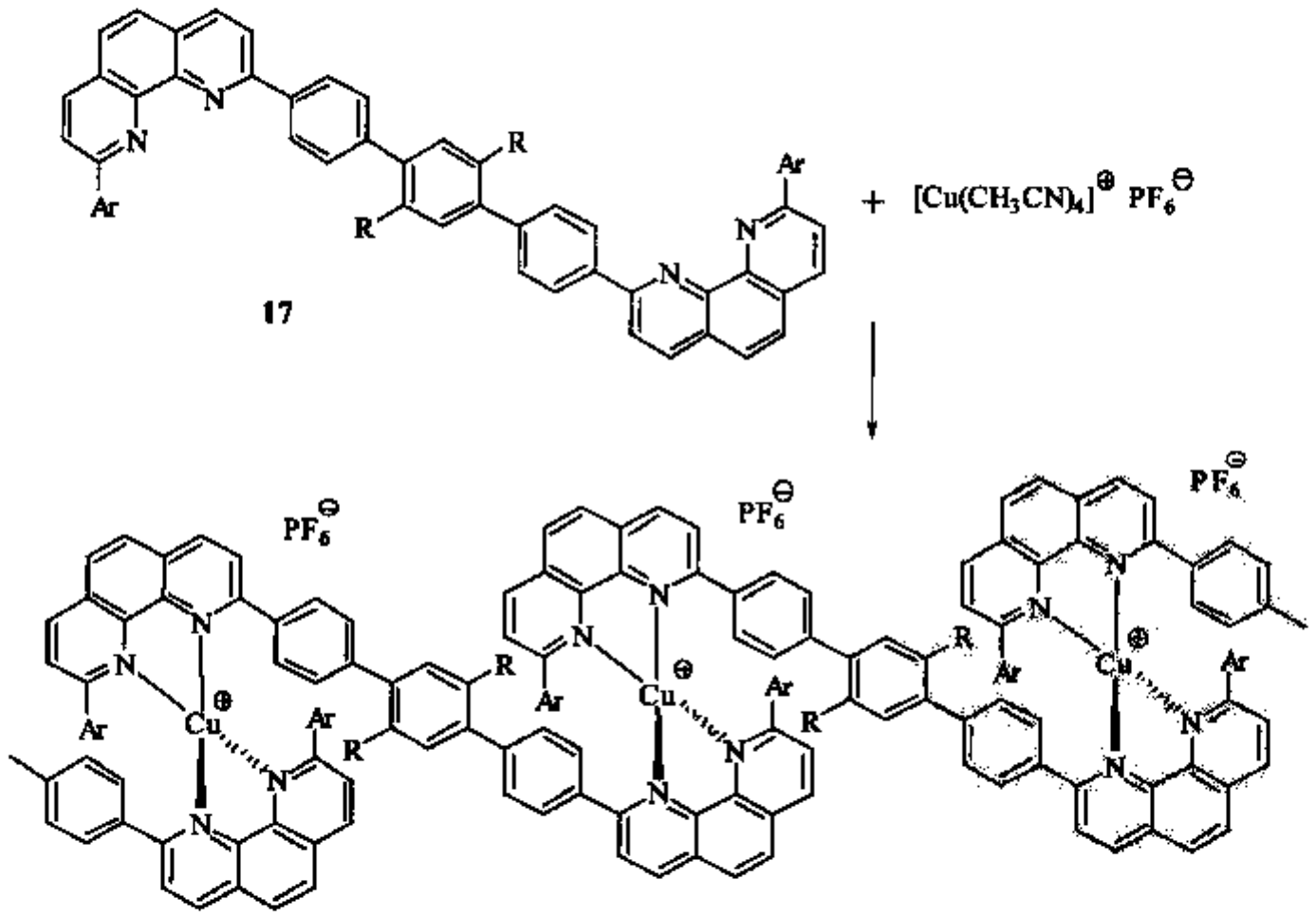


图 1　第一个金属配位超分子聚合物的合成

Hunter 研究小组[17]从卟啉衍生物 **18** 成功地得到了金属配位超分子聚合物(图 2)，此卟啉衍生物在对位带有两个可以和金属配位的吡啶基团，而在中心带有一个可以形成六配位的正二价钴离子，金属配位超分子聚合物的形成得到了扩散核磁共振谱和尺寸排除色谱法的证实。从尺寸排除色谱实验中他们发现，超分子聚合物的聚合度和单体 **18** 的初始浓度有关，当单体初始浓度为 7 mmol/L 时，所得超分子聚合物的平均分子质量为 136 kDa，对应的聚合度大约为 100。

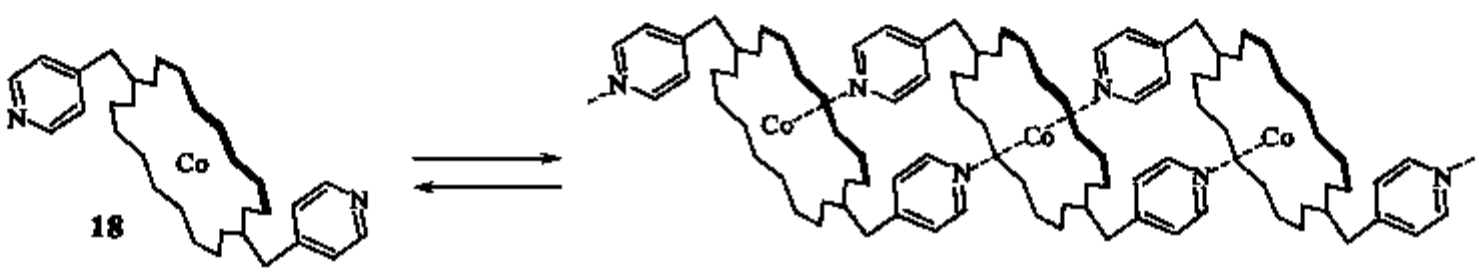
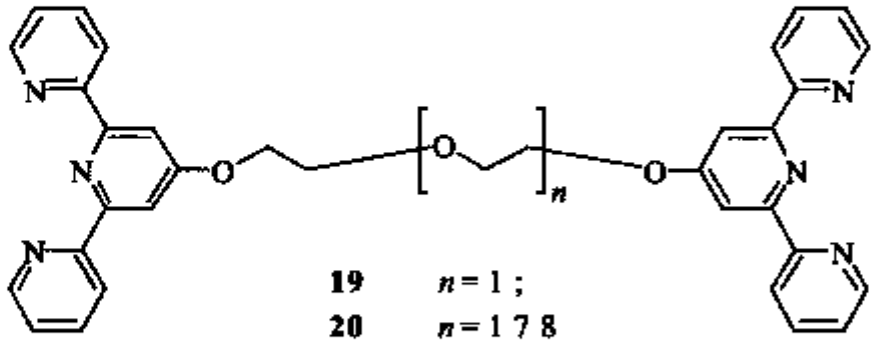


图 2 从卟啉衍生物 **18** 制备金属配位超分子聚合物

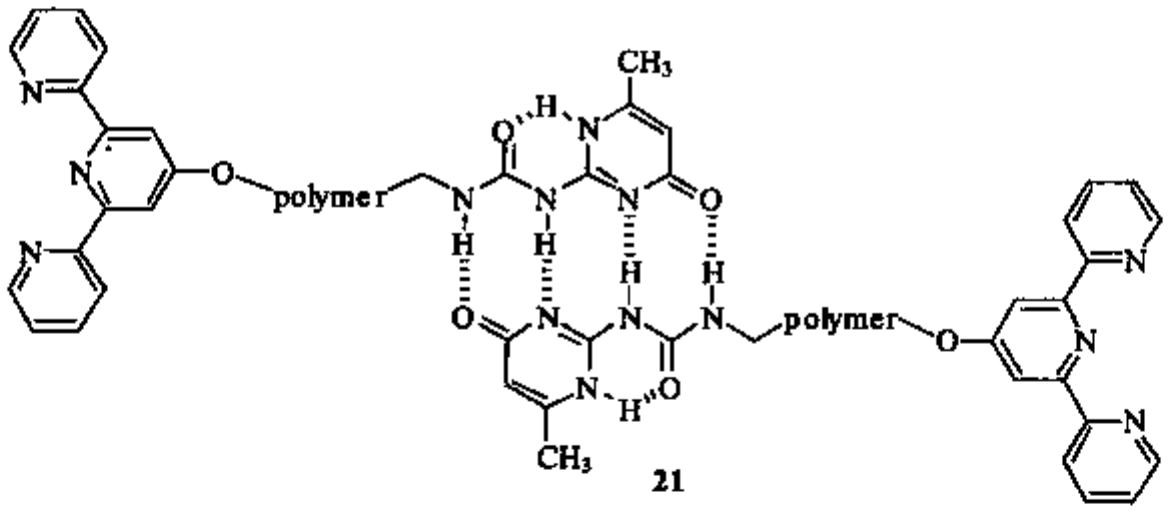
Schubert 研究小组[18]制备了一系列基于 2,2′：6,2″-三联吡啶配体的金属配位超分子聚合物。尽管以二甘醇为桥且含有两个三联吡啶配体端基的单体 **19** 是不溶于水的，但由单体 **19** 和 $FeCl_2$ 的自组装所制备的超分子聚合物却是溶于水的[18a]。他们进一步以聚二甘醇低聚物为桥而制备了单体 **20**，再由单体 **20** 与不同的正二价金属离子（铬、铜、钴、镍、铁）自组装而制备了一些金属配位超分子聚合物[18b]。他们研究了金属种类对所得超分子聚合物的聚合度、相对分子质量以及黏度的影响，发现这些参数有如下顺序：铁>镍>钴>铜>铬，这一顺序是与文献中报道的相应金属络合物的络合常数相吻合的，由黏度测试推测出基于二价铁的超分子聚合物的分子质量高达 80 kDa。后来，他们结合多重氢键相互作用和金属配位作用，以氢键二聚体 **21** 为单体而制备了一个超分子聚合物[18c]。

Rowan 研究小组[19]制备了一系列基于配体 **22** 的金属配位超分子聚合物。他们以五甘醇为两配体之间的桥制备一些具备热、化学、机械振动响应性的发光超分子聚合物材料[19a,19b,19d,19g]，这些材料的环境响应性依赖于金属的种类和膨胀溶剂的用量。他们以聚四氢呋喃低聚物为桥，制备了一些超分子聚合物热塑性弹性体膜[19c]，发现在这些膜中金属配位片段和柔性的聚四氢呋喃片段呈相分离状态。为了克服高相对分子质量聚苯亚乙烯[19e]和聚对亚苯基二亚甲基[19f]的加工困难问题，他们以它们的低聚物为桥制备了一些超分子聚合物。

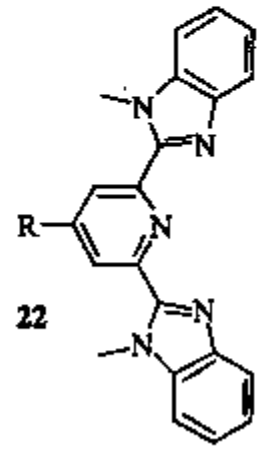
其他文献报道的金属配位超分子聚合物包括基于钯的交替共聚超分子聚合物[20]，基于正三价铱和镧的水溶性三维超分子聚合物网络[21]，由类似于 **20** 的单体和二价铬自组装而得到的线性超分子聚合物[22]，以及结合了盐桥的形成和金属配位的双股螺旋形超分子聚合物[23]。



19 $n=1$；
20 $n=178$



21



22

4. 基于 π-π 堆积相互作用的超分子聚合物

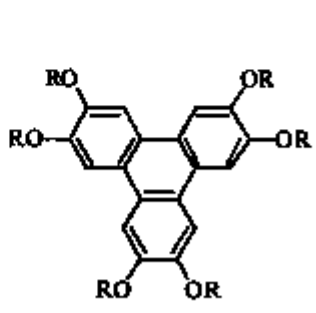
基于 π-π 堆积相互作用（面对面或面对边）的超分子聚合物一般具有由芳香环组成的碟形核（如三亚苯类化合物、苯二甲氰胺类化合物、卟啉类化合物、苯炔类环状低聚物）和由柔性烷基链组成的侧链，芳香核提供形成此类超分子聚合物所必需的 π-π 堆积相互作用，而柔性烷基侧链则有助于改善单体和聚合物的溶解性并有时可提供形成超分子聚合物的额外推动力（如溶剂化作用和氢键），此类超分子聚合物一般具有液晶性，有望应用于制备光导体[24a]、分子导线[24b]、发光二极管[24c]及光伏电池[24d]。

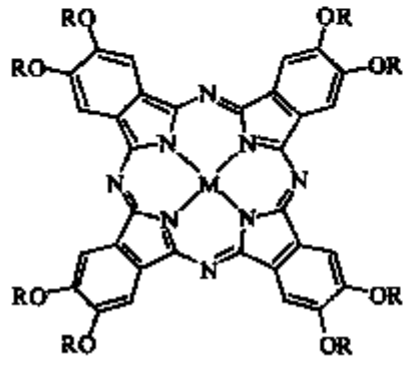
具有烷氧基侧链的三亚苯类液晶是最早被报道的碟形液晶之一[25,26]。尽管三亚苯芳香核相对较小，但三亚苯衍生物确实在溶液中可以发生以 π-π 堆积相互

作用驱动的超分子聚合。Sheu 等[27]用小角中子散射研究了三亚苯衍生物 **23～25** 在氘代十六烷中的聚合情况。在稀释的溶液中，聚合度较低，但当浓度大于 1mmol/L 时，可以观测到棒状聚合物。其芳香核之间的距离大约为 6Å，大于在碟形液晶中通常观察到的 3.5 Å，显示出这种堆积比较松散。三亚苯衍生物的超分子聚合也可以用光学的方法观测到，Gallivan 等[28]发现，当 **26** 在正己烷中的浓度增加时，紫外可见光谱变宽且峰值增加，显示出超分子聚合物的形成。

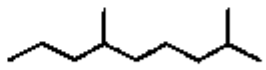
相对于三亚苯，苯二甲氰胺具有更大的芳香环，因此苯二甲氰胺类化合物可以比三亚苯类化合物有更强的分子间 π-π 堆积相互作用。Schutte 等[29]发现，当浓度处于 10^{-7}～10^{-2}mol/L 时，苯二甲氰胺衍生物 **27** 在正十二烷中主要以二聚体和三聚体存在，溶剂介电常数越高，越倾向于以单体存在，但在以 **27** 所制备的 LB 膜中，确实有大的柱状聚集体存在，这些聚集体由二聚体到六聚体组成。Kimura 等[30]发现，双亲性手性金属苯二甲氰胺衍生物 **28** 在 DMSO 中以单分子形式存在，但在此溶液中加入少量水时，可以得到螺旋二聚体；当浓度足够高时，受到芳香核之间 π-π 堆积相互作用和侧链上羟基之间氢键作用的驱动，可以得到纤维状高分子聚集体；但当中心金属离子换为锌时，不能得到高分子聚集体。含有二甘醇低聚物侧链的 **29** 也可以在水中发生超分子聚合[31,32]。卟啉在结构上和苯二甲氰胺类似，所以不含金属和含金属的卟啉衍生物也可以形成超分子聚合物聚集体[32,33]。

23 R = C_5H_{11}
24 R = C_9H_{19}
25 R = $C_{11}H_{23}$
26 R = C_6H_{13}





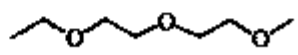
27 M = H_2, R =



28 M = Cu, R =



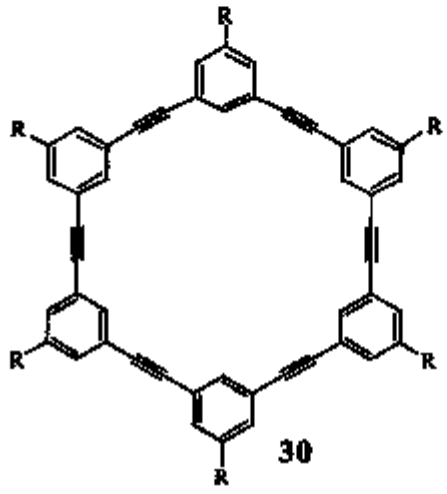
29 M = H_2, R =



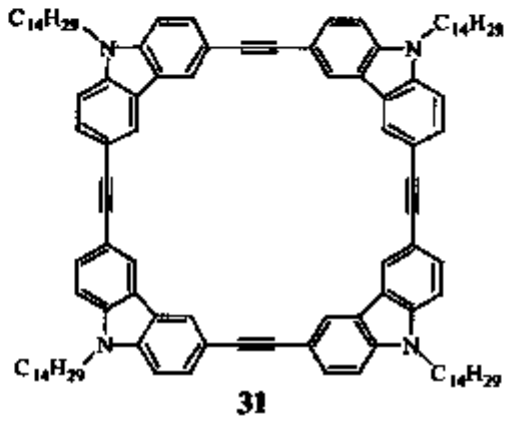
美国的 Moore 研究小组[34～37]和日本的 Tobe 研究小组[38,39]以苯炔类环状低聚物（如 **30**、**31** 和 **32**）为核制备了一系列基于 π-π 堆积相互作用的超分子低聚物。他们发现，超分子聚合物的聚合度不但和侧链性质有关，而且和芳香核平面度有关。

Yagai 等[40]发现，以二萘嵌苯二酰亚胺衍生物 **33** 为核，以三聚氰胺衍生物为侧链的单体和十二烷基三聚氰酸酯在环烷烃溶剂中超分子共聚可形成带状聚集体，而在线性烷烃溶剂中形成绳状聚集体，这体现出溶剂化作用对以 π-π 堆积相互作用驱动的超分子聚合有很大影响。Zhang 等[41]发现，在含有 2%体积水的四氢呋喃中，一端含有亲水侧链的楔形二萘嵌苯二酰亚胺衍生物自组装成胶束，此楔形二萘嵌苯二酰亚胺衍生物和一端亲水一端疏水的哑铃状二萘嵌苯二酰亚胺衍

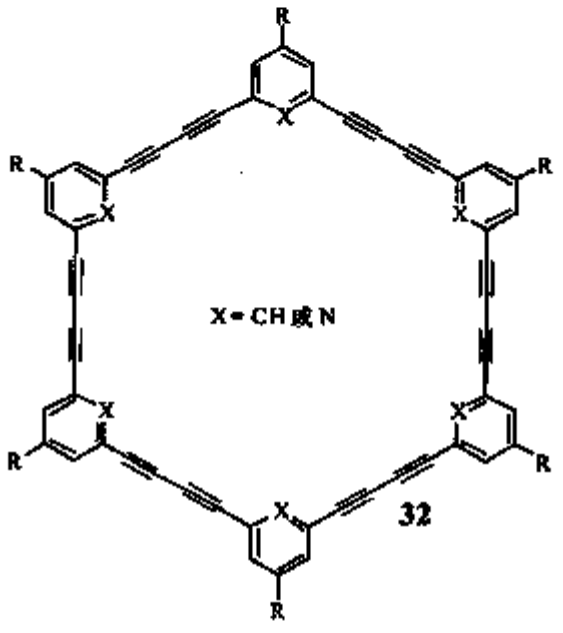
生物则自组装成双层囊泡，而两端亲水的二萘嵌苯二酰亚胺衍生物则自组装成棒状聚集体。



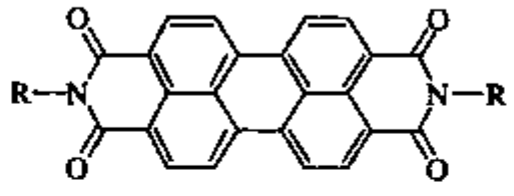
30



31

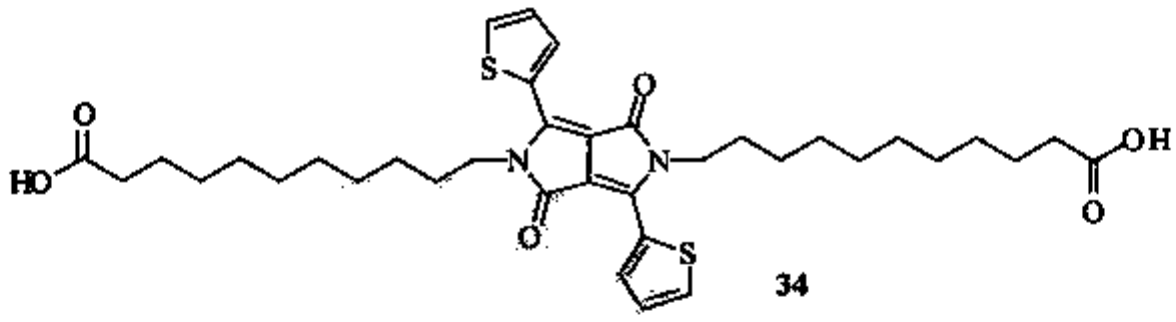


32



33

最近，Zhang 研究小组[42]制备了以二酮吡咯并吡咯为核，两端含有羧酸基团的双亲性分子 **34**，此分子受二酮吡咯并吡咯之间 π-π 堆积相互作用及羧酸基团之间氢键作用的驱动，在水中自组装成超分子聚合物纳米纤维。在原子力显微镜下观测到，大多数超分子聚合物纤维的宽度为 30nm 左右，有些达到 100nm。这些研究提供了一种将自组装软物质和发光性质有机结合的新途径。



34

5. 结语与建议

尽管近几年来我国高分子科学工作者在高分子领域取得了长足的进步，做出了一些出色的工作，但由于目前偏重对热门课题的跟踪而忽略了对新的高分子结构设计及新的聚合方法等高分子科学基本问题的探索，从而使我国在这些基本问

题上的开创性研究方面与国外先进国家有着很大的差距，并且近些年来这个差距还在继续加大[1q]。超分子聚合物科学属于超分子科学和高分子科学中的前沿研究领域，也是一个年轻的研究领域，它的出现为高分子科学工作者带来了新的机遇和挑战。传统高分子化学是由有机化学发展而分化出来的，由小分子自组装来制备超分子聚物合的研究需要将传统高分子化学和有机化学相结合，先进行合理的小分子分子设计，研究这些小分子如何在溶液中自组装成为小分子聚集体，对这些小分子聚集体的性质进行探索，然后将这些小分子结构引入到单体的制备中去，再利用所得小分子单体在溶液中自组装来制备超分子聚合物。这是一种先小分子超分子聚集体再大分子超分子聚集体的研究思路，这也是本章作者在过去 7 年超分子聚合物研究中所一贯坚持的研究思路。

作为一个年轻的研究领域，超分子聚合物离具体的应用还有一定的距离，但如果就因此而忽略超分子聚合物的研究是不对的。所幸的是，超分子聚合物已被国家自然科学基金委员会确定为“十一五”规划的择优支持领域，这有利于超分子聚合物方面的基础研究获得长足的资金支持。建议国家自然科学基金委员会对于一些有研究基础的课题组和单位，给予连续和充分的支持，建议择优支持的超分子聚合物研究方向有如下几个：

(1) 新颖超分子聚合单体的分子设计。

(2) 新颖超分子聚合物结构的设计与合成。

(3) 超分子聚合的新方法。

(4) 对超分子聚合动力学、超分子聚合物的性质、超分子聚合的控制等方面的理论研究。

(5) 功能性超分子聚合物，如环境响应型超分子聚合物和具有光、电、磁活性的超分子聚合物的设计与制备。

(6) 超分子聚合物的新颖表征方法。

(7) 超分子聚合物与传统聚合物在制备、结构和性能等方面的比较。

这些研究的开展将有助于加深对超分子聚合物这一新研究领域的理解与认识，丰富与发展高分子合成化学理论，促进超分子化学和高分子科学新研究方向的开拓和新学术增长点的出现。

[致谢] 本研究得到了国家自然科学基金的资助 (No. 20604020)，特此致谢！

参 考 文 献

[1] (a) Brunsveld L, Folmer B J B, Meijer E W, Sijbesma R P. Chem Rev, 2001, 101: 4071～4098; (b) Schubert U S, Eschbaumer C. Angew Chem Int Ed 2002, 41: 2892～2926; (c) Liu D, Balasubramanian S. Angew Chem, Int Ed, 2003, 42: 5734～5736; (d) 刘育，张衡，李莉，王浩．纳米超

分子化学——从合成受体到功能组装体. 北京：化学工业出版社，2004. 186～215；(e) Wang L, Vysotsky M, Pop A, Bolte M, Böhmer V. Science, 2004, 304: 1312～1315；(f) 董建华. 高分子通报，2005：1～5；(g) 吕亚非. 高分子通报，2005：100～108；(h) Song B, Wang Z, Chen S, Zhang X, Fu Y, Smet M, Dehaen W. Angew Chem, Int Ed, 2005, 44: 4731～4735；(i) Qu DH, Wang QC, Tian H. Angew Chem, Int Ed, 2005, 44: 5296～5299；(j) Chen D, Jiang M. Acc Chem Res, 2005, 38: 494～502；(k) Huang F, Gibson H W. Prog Polym Sci 2005, 30: 982～1018；(l) Sauvage J-P. Chem Commun, 2005, 1507～1510；(m) 侯昭升，谭业邦，黄玉玲，张冀，周其凤. 高分子学报，2005：491～495；(n) Wang J, Jiang, M. J Am Chem Soc, 2006, 128: 3703～3708；(o) Jia Z, Chen H, Zhu X, Yan D. J Am Chem Soc, 2006, 128: 8144～8145；(p) Zhu J, Lin JB, Xu YX, Shao XB, Jiang XK, Li ZT. J Am Chem Soc, 2006, 128: 12307～12313；(q) 董建华. 高分子科学前沿与进展. 北京：科学出版社，2006；(r) Zhao YP, Zhao CC, Wu LZ, Zhang LP, Tong CH, Pan Y J Org Chem, 2006, 71: 2143～2146；(s) 江明，A. 艾森伯格，刘国军，张希等. 大分子自组装. 北京：科学出版社，2006；(t) Xie D, Jiang M, Zhang G, Chen D. Chem Eur J, 2007, 13: 3346～3353

[2] Raymo F M, Stoddart J F. Chem Rev, 1999, 99: 1643～1664

[3] http://www.suprapolix.com/

[4] (a) Fouquey C, Lehn J-M, Levelut A-M. Adv Mater, 1990, 5: 254～257；(b) Kolomiets E, Buhler E, Candau S J, Lehn J-M. Macromolecules, 2006, 39: 1173～1181

[5] (a) Sijbesma R P, Beijer F H, Brunsveld L, Folmer B J B, Hirshberg J H K K, Lange R F M, Lowe J K L, Meijer E W. Science, 1997, 278: 1601～1604；(b) Folmer B J B, Sijbesma R P, Versteegen R M, van der Rijt J A J, Meijer E W. Adv Mater, 2000, 12: 874～878；(c) Söntjens S H M, Sijbesma R P, van Genderen M H P, Meijer E W. Macromolecules, 2001, 34: 3815～3818；(d) Keizer H M, Sijbesma R P, Jansen J F G A, Pasternack G, Meijer E W. Macromolecules, 2003, 36: 5602～5606；(e) ten Cate A T, Kooijman H, Spek A L, Sijbesma R P, Meijer E W. J Am Chem Soc, 2004, 126: 3801～3808；(f) Scherman O A, Ligthart G B W L, Sijbesma R P, Meijer E W. Angew Chem, Int. Ed, 2006, 45: 2072～2076；(g) Scherman O A, Ligthart G B W L, Ohkawa H, Sijbesma R P, Meijer E W. Proc Natl Acad Sci U S A, 2006, 103: 11850～11855

[6] (a) Mayer M F, Nakashima S, Zimmerman S C. Org Lett, 2005, 7: 3005～3008；(b) Park T, Todd E M, Nakashima S, Zimmerman S C. J Am Chem Soc, 2005, 127: 18133～18142；(c) Ong H C, Zimmerman S C. Org Lett, 2006, 8: 1589～1592；(d) Park T, Zimmerman S C. J Am Chem Soc, 2006, 128: 11582～11590；(e) Park T, Zimmerman S C. J Am Chem Soc, 2006, 128: 13986～13987；(f) Park T, Zimmerman S C. J Am Chem Soc, 2006, 128: 14236～14237

[7] Xu H, Rudkevich D M. Org Lett, 2005, 7: 3223～3226

[8] Gao J, He Y, Xu H, Song B, Zhang X, Wang Z, Wang X. Chem Mater, 2007, 19: 14～17

[9] (a) Ashton P R, Baxter I, Cantrill S J, Fyfe M C T, Glink P T, Stoddart J F, White A J P, Williams D J. Angew Chem, Int Ed, 1998, 37: 1294～1297；(b) Ashton P J, Parsons I W, Raymo F M, Stoddart J F, White A J P, Williams D J, Wolf R. Angew Chem, Int Ed, 1998, 37: 1913～1916；(c) Cantrill S J, Youn G J, Stoddart J F, Williams D J. J Org Chem, 2001, 66: 6857～6872

[10] (a) Yamaguchi N, Nagvekar D S, Gibson H W. Angew Chem, Int Ed, 1998, 37: 2361～2364；(b) Yamaguchi N, Gibson H W. Angew Chem, Int Ed, 1999, 38: 143～147；(c) Gibson H W, Yamaguchi N, Jones J W. J Am Chem Soc, 2003, 125: 3522～3533；(d) Huang F, Gibson H W.

J Am Chem Soc, 2004, 126: 14738～14739; (e) Huang F, Gibson H W. Chem Commun, 2005: 1696～1698; (f) Huang F, Nagvekar D S, Zhou X, Gibson H W. Macromolecules, 2007, 40: In press

[11] (a) Huang F, Zakharov L N, Rheingold A L, Jones J W, Gibson H W. Chem Commun, 2003: 2122～2123; (b) Huang F, Fronczek F R, Gibson H W. J Am Chem Soc, 2003, 125: 9272～9273; (c) Huang F, Gibson H W, Bryant W S, Nagvekar D S, Fronczek F R. J Am Chem Soc, 2003, 125: 9367～9371; (d) Huang F, Zhou L, Jones J W, Gibson H W, Ashraf-Khorassani M. Chem Commun, 2004, 2670～2671; (e) Huang F, Switek K A, Zakharov L N, Fronczek F R, Slebodnick C, Lam M, Golen J A, Bryant W S, Mason P, Rheingold A L, Ashraf-Khorassani M, Gibson H W. J Org Chem, 2005, 70: 3231～3241; (f) Huang F, Guzei I A, Jones J W, Gibson H W. Chem Commun, 2005: 1693～1695; (g) Huang F, Switek K A, Gibson H W. Chem Commun, 2005: 3655～3657

[12] (a) Miyauchi M, Harada A. J Am Chem Soc, 2004, 126: 11418～11419; (b) Miyauchi M, Hoshino T, Yamaguchi H, Kamitori S, Harada A. J Am Chem Soc, 2005, 127: 2034～2035; (c) Miyauchi M, Takashima Y, Yamaguchi H, Harada A. J Am Chem Soc, 2005, 127: 2984～2989

[13] Soto Tellini V H, Jover A, Garcia J C, Galantini L, Meijide F, Tato J V. J Am Chem Soc, 2006, 128: 5728～5734

[14] Haino T, Matsumoto Y, Fukazawa Y. J Am Chem Soc, 2005, 127: 8936～8937

[15] 吕亚非. 功能高分子学报, 2004, 17: 307～316

[16] Velten U, Rehahn M. Chem Commun, 1996: 2639～2640

[17] Michelsen U, Hunter C A. Angew Chem, Int Ed, 2000, 29: 764～767

[18] (a) Schmatloch S, Gonzalez M F, Schubert U S. Macromol Rapid Commun, 2002, 23: 957～961; (b) Schmatloch S, van den Berg A M J, Alexeev A S, Hofmeier H, Schubert U S. Macromolecules, 2003, 36: 9943～9949; (c) Hofmeier H, Hoogenboom R, Wouters M E L, Schubert U S. J Am Chem Soc, 2005, 127: 2913～2921

[19] (a) Beck J B, Rowan S J. J Am Chem Soc, 2003, 125: 13922～13923; (b) Zhao Y, Beck J B, Rowan S J, Jamieson A M. Macromolecules, 2004, 37: 3529～3531; (c) Beck J B, Ineman J M.; Rowan S J. Macromolecules, 2005, 38: 5060～5068; (d) Sivakova S, Bohnsack D A, Mackay M E, Suwanmala P, Rowan S J. J Am Chem Soc, 2005, 127: 18202～18211; (e) Knapton D, Rowan S J, Weder C. Macromolecules, 2006, 39: 651～657; (f) Knapton D, Iyer P K, Rowan S J, Weder C. Macromolecules, 2006, 39: 4069～4075; (g) Weng W, Beck J B, Jamieson A M, Rowan S J. J Am Chem Soc, 2006, 128: 11663～11672

[20] Yount W C, Juwarker H, Craig S L. J Am Chem Soc, 2003, 125: 15302～15303

[21] Vermonden T, De Vos W M, Marcelis A T M, Sudhoelter E J R. Eur J Inorg Chem, 2004: 2847～2852

[22] Van Der Gucht J, Besseling N A M, van Leeuwen H P. J Phys Chem B, 2004, 108: 2531～2539

[23] Masato I, Yoshie T, Takashi H, Yoshio F, Eiji Y. J Am Chem Soc, 2006, 128: 6806～6807

[24] (a) Adam D, Schuhamcher P, Simmerer J, Hayssling L, Siemensmeyer K, Etzbach K H, Ringsdorf H, Haarer D. Nature, 1994, 371: 141～143; (b) Osburn E J, Schmidt A, Chau L K, Chen S Y, Smolenyak P, Armstrong N R, OBrian D F. Adv Mater, 1996, 8: 926～928; (c) Christ T, Glusen B, Greiner A, Kettner A, Sander R, Stumpflen V, Tsukruk V, Wendorff J H. Adv Mater,

1997, 9: 48～52; (d) Schmidt-Mende L, Fechtenkotter A, Mullen K, Moons E, Friend R H, MacKenzie J D. Science, 2001, 293: 1119～1122

[25] Billard J, Dubois J C, Tinh N H, Zann A. Nouv J Chim, 1978, 2: 535～540

[26] Destrade C, Mondon M C, Malthete J. J Phys (Paris), 1979, 3: 17～21

[27] Sheu E Y, Liang K S, Chiang L Y. J Phys (Paris), 1989, 50: 1279～1295

[28] Gallivan J P, Schuster G B. J Org Chem, 1995, 60: 2423～2429

[29] Schutte W J, Sluyters-Rehbach M, Sluyters J H. J Phys Chem, 1993, 97: 6069～6073

[30] Kimura M, Muto T, Takimoto H, Wada K, Ohta K, Hanabusa K, Shirai H, Kobayashi N. Langmuir, 2000, 16: 2078～2082

[31] McKeown N B, Painter J. J Mater Chem, 1994, 4: 1153～1156

[32] Kroon J M, Koehorst R B M, van Dijk M, Sanders G M, Sudhölter E J R. J Mater Chem, 1997, 7: 615～624

[33] Fuhrhop J-H, Demoulin C, Boettcher C, Köning J, Siggel U. J Am Chem Soc, 1992, 114: 4159～4165

[34] Zhang J, Moore J S. J Am Chem Soc, 1994, 116: 2655～2656; Shetty A S, Zhang J, Moore J S. J Am Chem Soc, 1996, 118: 1019～1027

[35] Moore J S. Acc Chem Res, 1997, 30: 402～413

[36] Lahiri S, Thompson J L, Moore J S. J Am Chem Soc, 2000, 122: 11315～11319

[37] Balakrishnan K, Datar A, Zhang W, Yang X, Naddo T, Huang J, Zuo J, Yen M, Moore J S, Zang L. J Am Chem Soc, 2006, 128: 6576～6577

[38] Tobe Y, Utsumi N, Nagano A, Naemura K. Angew Chem, Int Ed, 1998, 37: 1285～1287

[39] Tobe Y, Nagano A, Kawabata K, Sonoda M, Naemura K. Org Lett, 2000, 2: 3265～3268; Tobe Y, Utsumi N, Kawabata K, Nagano A, Adachi K, Araki S, Sonoda M, Hirose K, Naemura K. J Am Chem Soc, 2002, 124: 5350～5364

[40] Yagai S, Monma Y, Kawauchi N, Karatsu T, Kitamura A. Org Lett, 2007, 9: 1137～1140

[41] Zhang X, Chen Z, Würthner F. J Am Chem Soc, 2007, 129: ASAP Article

[42] Song B, Wei H, Wang Z, Zhang X, Smet M, Dehaen W. Adv Mater, 2007, 19: 416～420

不对称粒子的制备

陈道勇

（复旦大学高分子科学系　上海　200433）

不对称粒子是指该粒子（或粒子表面）的两半分别由两种不同的化学物质构成，如图 1 所示。由于不对称粒子相似于希腊神话中有着两副面孔的 Janus 神，又被称为 Janus 粒子[1]。不对称粒子的尺寸在纳米或微米范围内，有着极其重要的应用前景。例如，将不对称粒子的两侧分别带上正、负电荷，粒子将具有高的电偶极矩，可在电场控制下取向，用于制备电子显示器件或可重复使用的电子纸[2,3]；双亲性的不对称粒子作为高性能稳定剂，具有极强的稳定乳液的能力[4]；利用不对称粒子作为结构单元，可以构成高级自组装结构[5]。另外，在流变学研究[6]、生物传感器设计等领域，不对称粒子也有着重要的应用[7]。由于上述原因，不对称粒子的制备、性能研究及基于不对称粒子的高级组装已成为材料科学领域中一个新兴的热点。Glotzer 在 *Science* 中撰文指出，通过设计超分子或粒子结构，以此作为基本单元构筑结构更为高级、功能更为复杂的超结构（suprastructure），将会为材料科学带来革命性的变化[8]，而在各种结构粒子的制备中，不对称粒子的制备最为基础也最为重要。

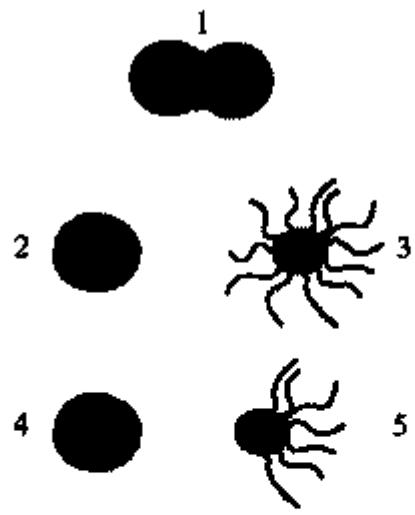


图 1　几种常见的不对称粒子

不对称粒子的制备方法大致可分为以下 4 类。

1. 共同挤出或喷出的方法

利用电喷涂（electrified jetting）的方法，可以将两种不同粒子两两结合到一起[9]。如图 2（a）所示，在液体与基板之间施加 5～15kV 的电压，可以使图 2 中两侧的两种液体在喷口处喷出并汇集。由于其具有较高的黏度，这两种液体之间不能在短时间内混合，并且又具有一定的亲和性（可以黏结在一起），结果就会得到如图 2（c）所示的不对称粒子。

微流体共流出（microfluidic co-flow）方法的原理与上述电喷涂方法类似，如图 3 所示[3]。将两种不同的单体从两个管道中挤出，在出口处汇合。在汇合的

同时，实施快速聚合，使两侧液体的黏度迅速增加，从而使单体之间的混合难以进行。聚合时，界面处两种单体之间将发生共聚，这样就可以得到不对称粒子。与电喷涂方法相比，微流体共流出方法从单体出发，汇合后发生聚合。这样，粒子的两半由共价键连接，因此得到的不对称粒子具有很好的稳定性。但是，聚合必须迅速进行，否则单体之间的扩散会导致粒子两个半球之间的差异减小甚至消失。

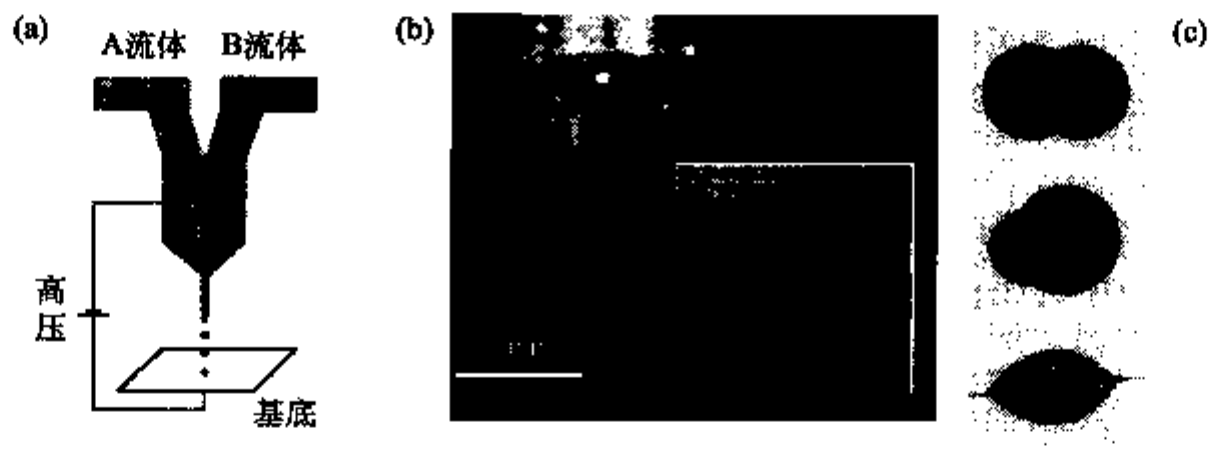


图 2　电喷涂方法制备不对称粒子示意图

(a) 装置示意图；(b) 装置的放大照片；(c) 得到的不对称粒子示意图

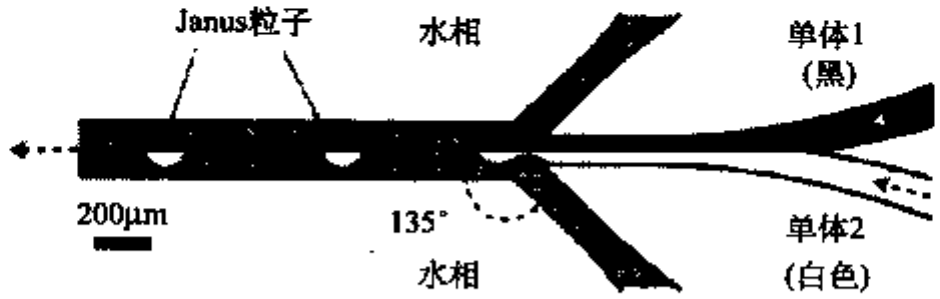


图 3　微流体共流出方法及其原理示意图

电喷涂方法还可用于构建一个由三种不同材料构成的不对称粒子[10]。如图 4 所示，将表示为三种不同物质分别自三个微管道挤出，使不同成分之间可以相互黏结，但抑制不同成分之间的相互扩散，可以得到三相结合的不对称粒子。

对微流体共流出方法的一个重要改进是将连续的微流体方法与紫外光刻相结合，如图 5 所示[11]。

如图 5 (b) 所示，单体一和单体二自上、下两个通道汇合后，通过调节流速形成两层不互相混合的平行流体。在此基础上，用紫外光光刻的方法，可以得到粒径均匀、形态各异的不对称粒子。以上方法都有一个共同的缺点，即只能制备微米级的不对称粒子，并且制备效率很低。例如，共同挤出法只能一个一个地制备不对称粒子。虽然与共同挤出方法相比，连续微流体-光刻法制备不对称粒子的效率有很大程度的提高，但是从总体上看，制备效率依然很低。

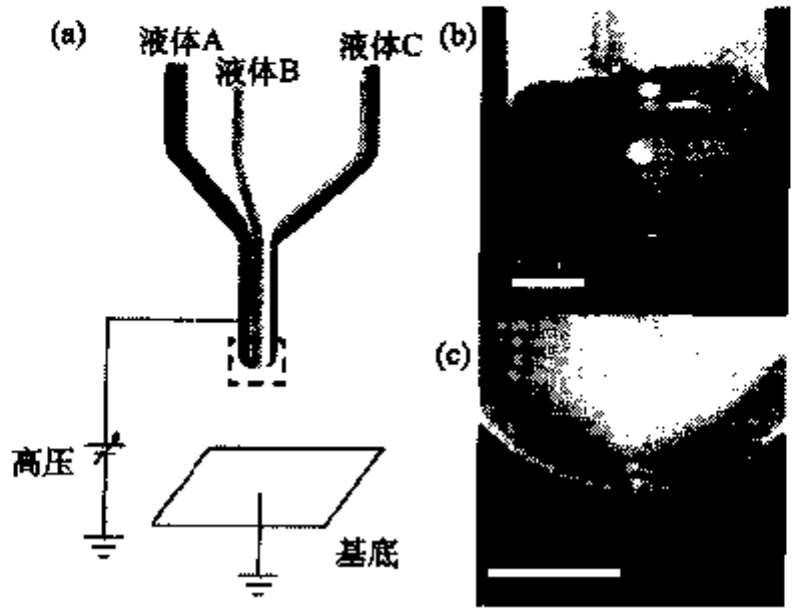


图 4 电喷涂方法制备三相结合的不对称粒子的示意图

(a) 装置示意图；(b) 装置示意图中虚线框部分的放大照片；(c) (b) 图中虚线框部分的放大照片

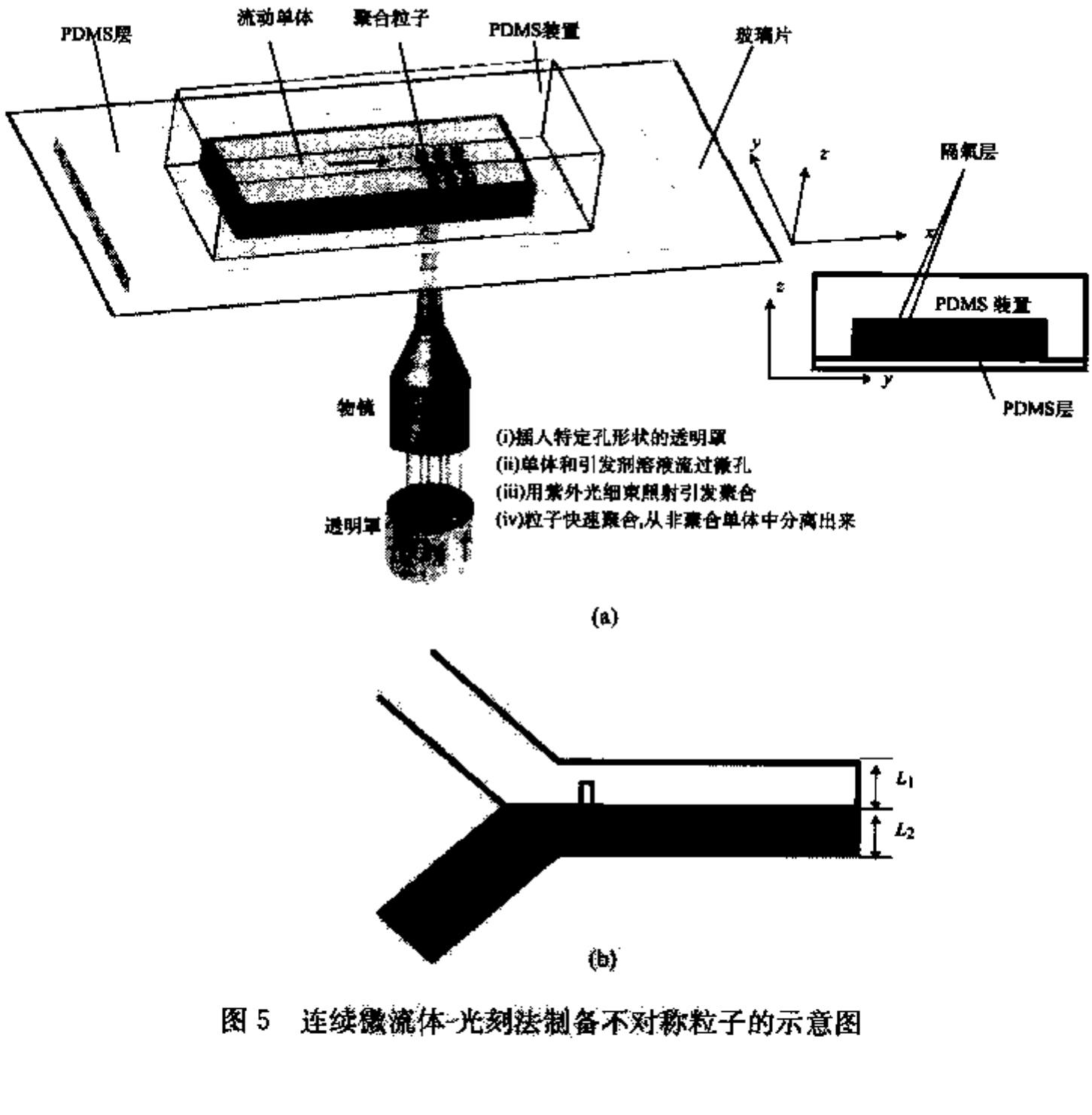


图 5 连续微流体-光刻法制备不对称粒子的示意图

2. 通过对平面上的粒子单层的选择性修饰来制备不对称粒子

通过对平面上的粒子单层的选择性修饰来制备不对称粒子的方法是将粒子在平面上排列成单层，对粒子的一侧进行选择性修饰，从而得到不对称粒子。其中，凝胶固定法（gel trapping）是很有特点的方法，如图 6 所示[12,13]。具体步骤为：第一步是将先驱体聚苯乙烯（PS）粒子放到水凝胶与癸烷的两相体系的界面上。控制体系的温度，使两相以液态形式存在。第二步则是将体系降到室温，使水凝胶冷却凝固成固态，并使 PS 粒子的一半留在该固体相内部。随后，癸烷相被移除，取而代之的是聚二甲基硅烷（PDMS）的油相。第三步就是对 PDMS 进行固化，经过 48h 的固化后，PDMS 层变为固体橡胶态。当把该层从水凝胶相中剥落开来时，PS 粒子全都被固定在了这一橡胶层上。小球的一半被嵌在 PDMS 层中。这样嵌在 PDMS 中的半球被暂时保护，最后对未被保护的一面进行喷金，从 PDMS 层上脱落下的 PS 球就是带了金帽的不对称粒子。用此方法可以高效制备不对称粒子，并且粒径最低可以达到 100nm，为迄今为止文献报道过的用半球保护法得到的尺寸最小的不对称粒子。

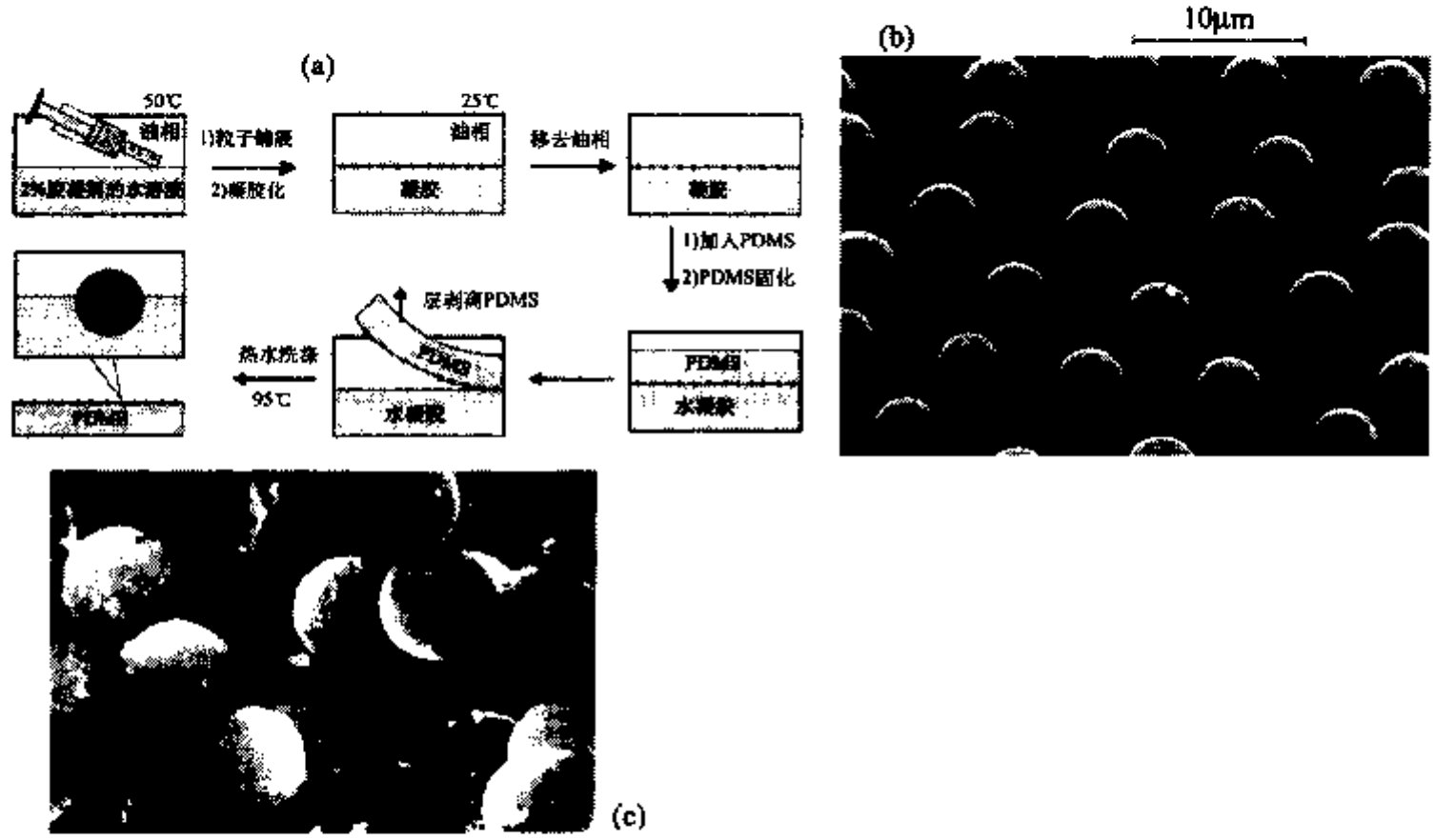


图 6　凝胶固定法流程示意图（a）；PDMS 层上的 PS 球（b）；
喷金后从 PDMS 层上剥落的不对称球（c）

半球遮蔽法是一种相对较为简单的方法。当一个先驱体球体的一侧正对蒸气或粒子束的流体时，其另一侧的半个球面被遮挡。这一特性可用于 Janus 粒子的

制备。例如，Takei 等将粒径在 20～50μm 内的橡胶粒子的一面用金属蒸气喷涂，便可得到 Janus 粒子[2]。通过简单的化学处理，可以使球的一面带正电荷，另一面带负电荷。在整个球体上，因为正、负电荷的对立分布，产生了较大的电偶极矩，在外加的电场作用下，不对称粒子就能够可控地发生旋转。除此之外，此类被金覆盖半球的不对称 PS 球还能够作为光学传感装置来使用[7]。

精细印刷法来源于微米级别的印刷技术。可以对尺寸在微米以下的粒子单层进行选择性的表面修饰。其特征是只有粒子与橡胶印模发生接触的表面区域被修饰。第一篇有关精细印刷法的报道是用非水溶性的阳离子表面活性剂选择性修饰硫化后负载了负电荷的 PS 橡胶球［图 7（a)］[14]。具体步骤如下：第一步是将先驱体橡胶球悬浊液铺展在玻璃基质上，然后蒸发掉溶剂，得到在基质上平铺开来的橡胶球层。再把表面活性剂的膜放置在亲水的橡胶印模上，之后从平铺开来的橡胶球层的正上方把该膜直接印在 PS 球上。表面电荷改变后，极化了的小球被分散在水中，在较高的盐浓度下，由于净表面电荷受到压制以及偶极-偶极定向作用，球与球之间并不倾向于堆积成球状聚集体，而是形成了线性的聚集体。如果把表面活性剂用荧光性成分，如罗丹明（rhodamine）修饰的话，我们就可以在荧光显微镜下直接观察到粒子的不对称性［图 7（b)］。

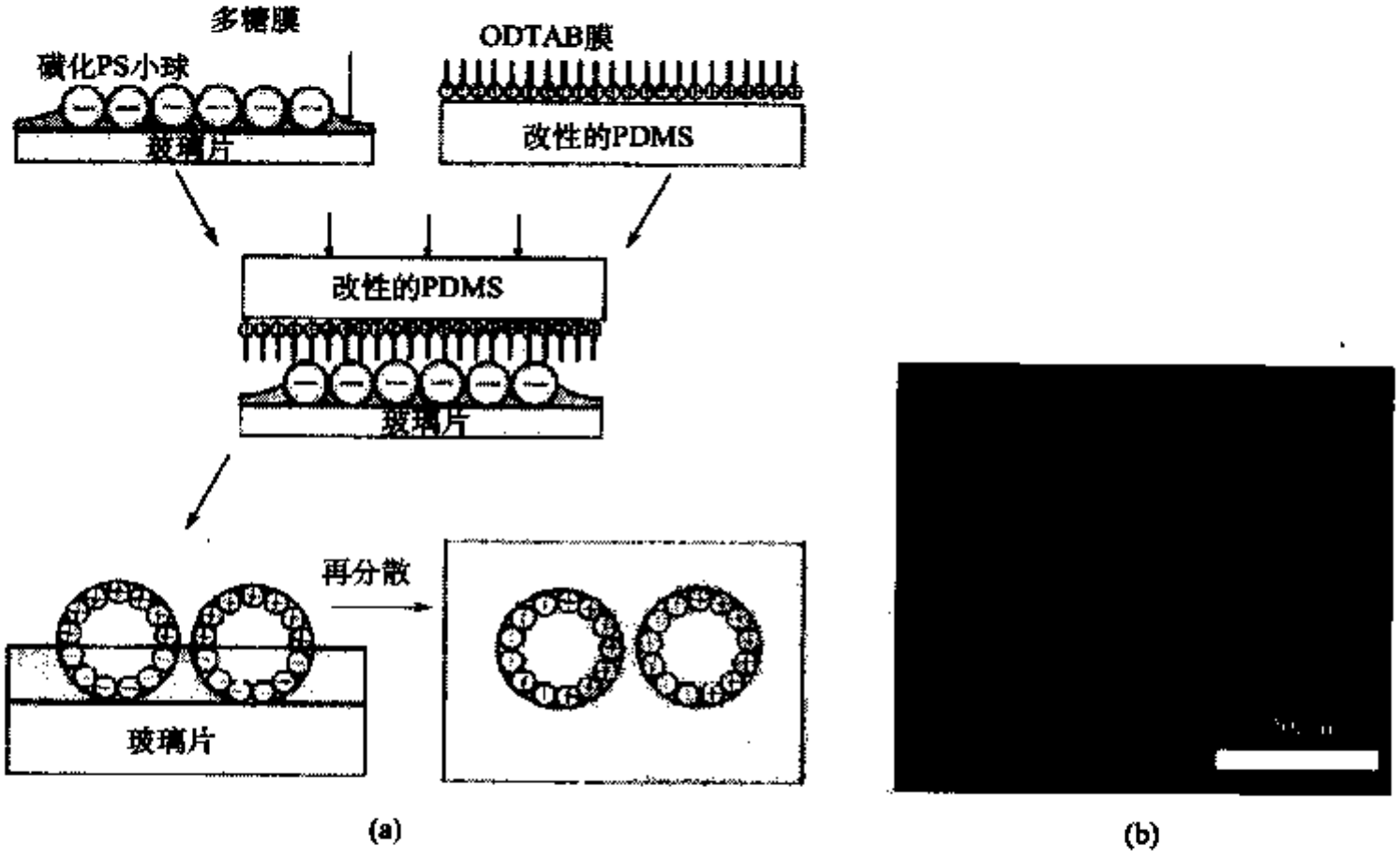


图 7 精细印刷法示意图（a)；荧光显微镜下观察到的不对称粒子（b)

用精细印刷法制备的不对称粒子层还被用来增加表面的抗反射性，使透射性得以加强[13,15]。实验表明，表面浮凸的结构是实现低表面反射的最有效的一种

途径。例如，涂覆有圆锥形的表面突起物以及具有正弦曲线状的侧面轮廓可以有效地降低折光指数，这种结构通常被称为“蛾眼”（moth eye），从几何学的角度上讲，它是模仿了善于夜间飞行的飞蛾的角膜晶体的结构。精细印刷法就曾经被用来提高材料的透射性：将阳离子型的聚电解质聚丙烯胺盐酸盐（PAH）加载到玻璃基底上负载有负电荷的 PS 橡胶球上（粒径 100nm 左右），随后将更小粒径（50nm 左右）的橡胶球加入到该体系中，从静电学的角度出发，带负电荷的小橡胶球倾向于停留在改性后的大球的半球上，这样就形成了雪人状的不对称粒子的形态，如图 8 所示。最后得到的基底是透明的，而透射率从原来放置 PS 橡胶球层的 88%上升到放置了不对称 PS 橡胶球层的 98%，抗反射性得到了大大加强。

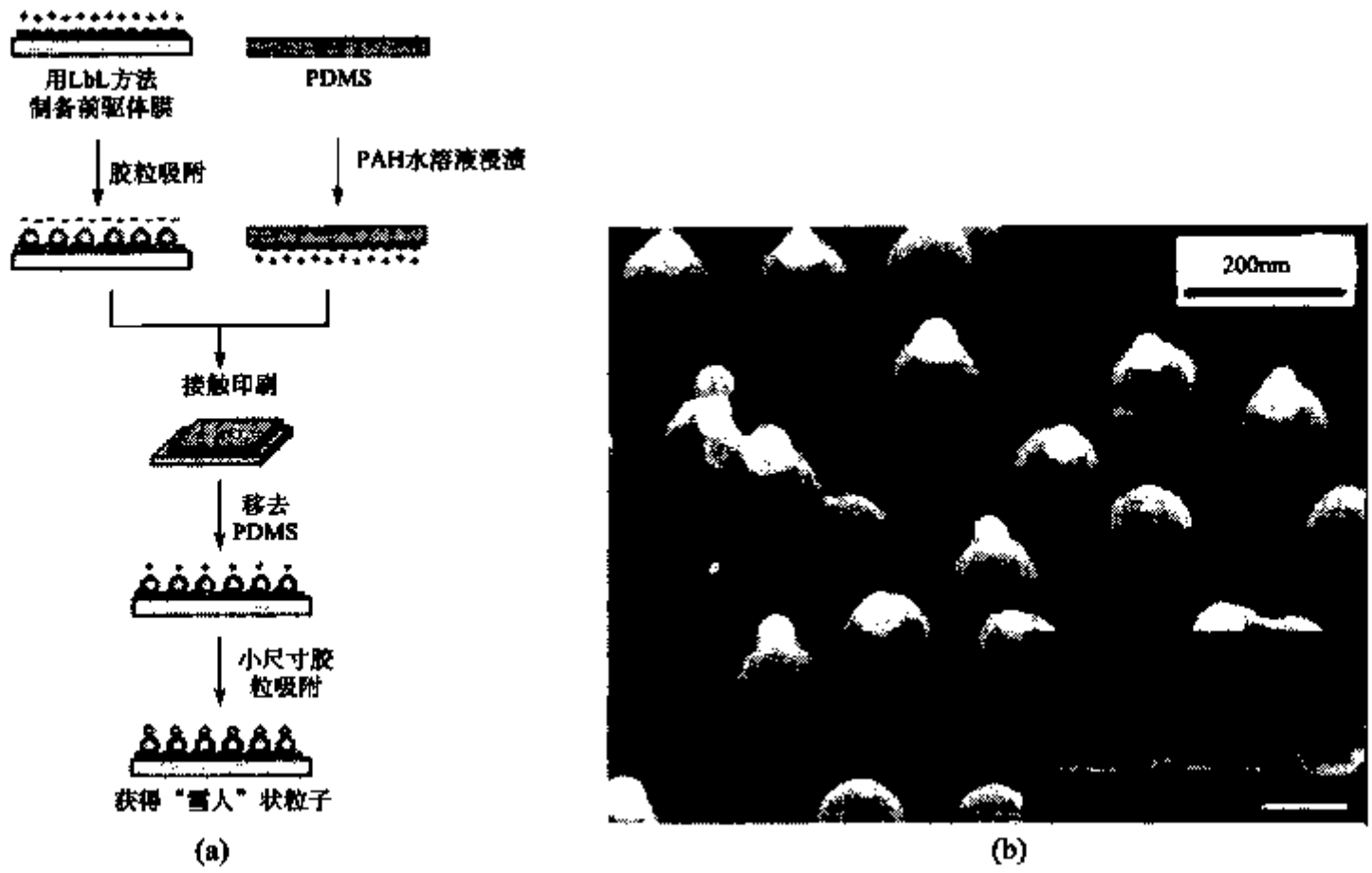


图 8　雪人状粒子制备过程示意图（a）；雪人状不对称粒子 SEM 正面和侧面的照片（b）

由于二维表面的面积较小，这类制备方法的制备效率不高，得到的不对称粒子的尺寸大多是在微米范围内。由于是对球形粒子的表面做不对称修饰，所获得的不对称粒子的形态和成分可调节范围较小。难以用得到的不对称粒子再组装获得规整的高级结构。

3. 两相界面法

将先驱体球体放置在 A、B 两相的界面。如果在 A 相中溶解有可与先驱体

小球反应的物质，而 B 相中则不含有可与之反应的物质。这样，反应物从 A 相中被修饰到小球的表面，而小球与 B 相接触的一侧不能与反应物接触，从而不能被修饰，由此可以得到不对称粒子。Shidara 和 Kawaguchi 等曾利用空气-液体和液体-固体的界面将高分子粒子转变成草莓半球状的不对称粒子（图 9）[16]。将半径为 1.5μm 的带有负电荷的聚合物粒子铺展在空气-水的界面上，形成均匀的单层，调节水相的 pH，使浸入在水相中的聚合物粒子发生水解。然后，水相中的人体内免疫球蛋白 G 由于特殊相互作用，自水相吸附在浸入水相中的这一半球上；或者预先分散于水相中的带有相反电荷的更小的橡胶粒子借助于正、负电荷的相互吸引，吸附在聚合物大球浸于水相中的半球上，最后得到的是草莓半球状的不对称粒子。固-液界面法的步骤是：将聚合物粒子预先排列在玻璃基底上，然后浸入分散有带正电荷的橡胶球（粒径 200 nm）的水相中，同样小球会自发地向聚合物球表面靠拢。由于单层聚合物球之间紧密排列，单层聚合物粒子面向水相的半球更加倾向于吸引小球，而面向基质的一边很少能有小球进入缝隙并吸附上去。这样最终得到的粒子结构是：一面吸附了大量小球；另一面为没有小球的光滑球面 [图 9 (b)]。

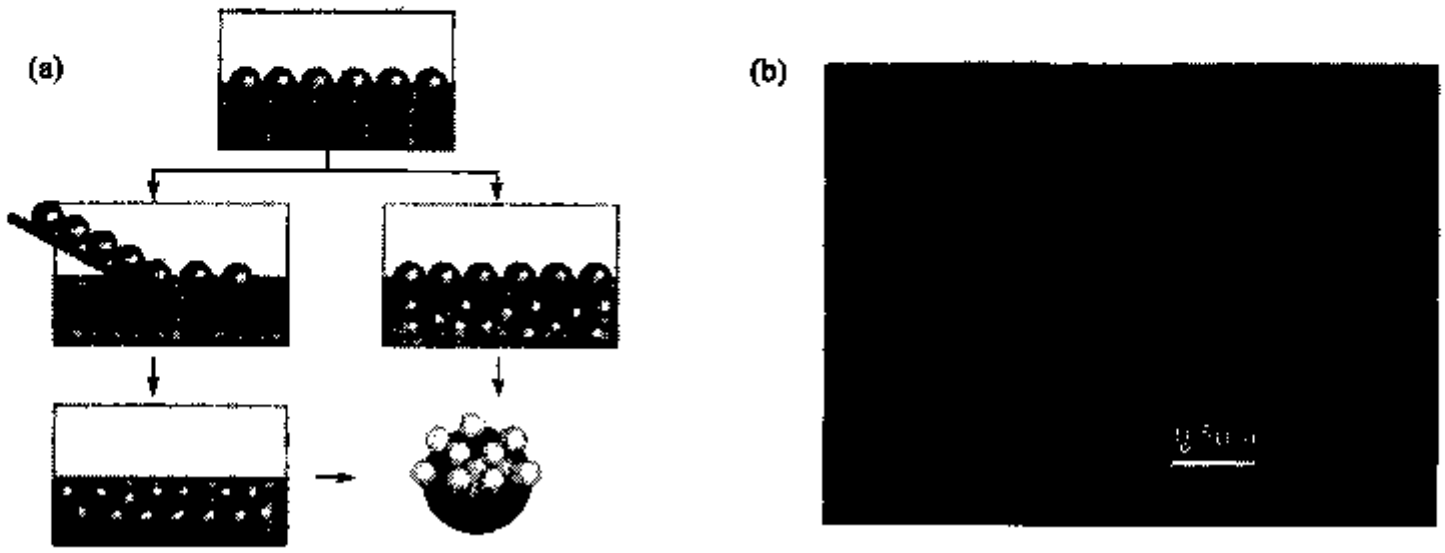


图 9 利用空气-液体和液体-固体的两相界面法示意图（a）；
不对称的草莓状粒子的 SEM 图片（b）

显然，以上基于两相界面的方法也是在平面上选择性地修饰粒子的单层。由于二维平面排列的粒子数目有限，或者说二维平面所能提供进行不对称操作的界面面积较小，粒子的制备效率依然很低。人们自然会想到要利用乳液的两相界面来进行选择性修饰。由于乳液体系中含有大的液-液两相界面，有望能够极大地提高不对称粒子的制备效率。但是，液-液界面上粒子的转动将是实现这一目标的巨大障碍。目前，成功的例子尚不多见。其中，Granick 等在高温[17]（高于固体石蜡的熔点）下，由固体石蜡/水/无机粒子形成乳液体系。在这个乳液体系

中，无机粒子作为稳定剂，处于石蜡/水两相的界面。体系冷却后，粒子的一半被固定在石蜡相中。因此，可以方便地对另一半进行修饰。用该方法制备不对称粒子的过程示意如图 10 所示。

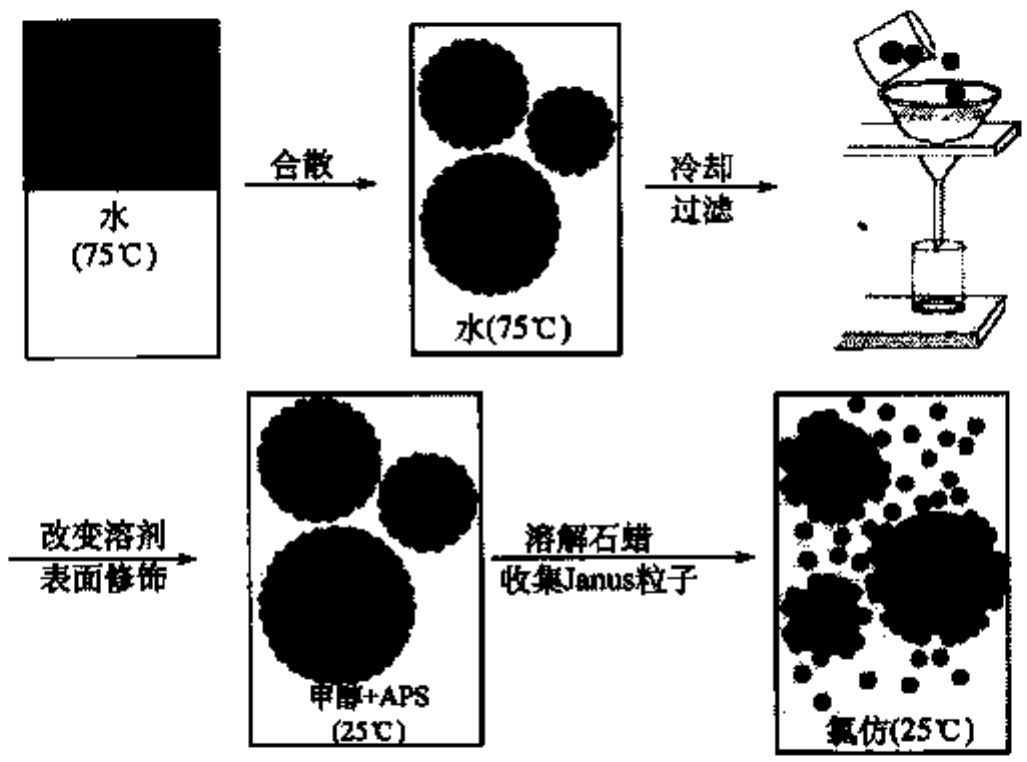


图 10　固体石蜡/水/无机粒子乳液体系的形成及用于高效制备不对称粒子过程示意图

Xu 等也在乳液体系中制备了雪人状无机不对称粒子[18]。先驱体纳米粒子，如 Fe_3O_4、FePt 或 Au，首先将其放置在有机溶剂中进行分散，然后滴加到硝酸银的水溶液中，在经过超声乳化后得到了稳定的“水包油”的乳液体系。银离子的还原在纳米粒子的表面会迅速地发生而后迅速成核，并且一个先驱体粒子的表面只会生长一个银粒子［图 11（a)］。这样就可以生成雪人形态的不对称粒子［图 11（b)］。显然，这种方法只能运用于由特定的两种无机晶体构成的不对称粒子的制备。

作者等近期发展了一种新的基于两相界面来制备不对称粒子的方法[19]。利用两嵌段共聚物的某一嵌段接枝无机纳米管，从而得到如图 12 所示的杂化纳米管。杂化纳米管的外表面包覆一层纳米厚度的疏水层，最外层由线性亲水聚合物链构成，使杂化纳米管能够在水溶液中单独分散。将疏水交联剂（二苯基乙烯，DVB）与疏水自由基引发剂溶解在疏水层中，将亲水单体溶解在水相中。加热后，疏水层中的疏水交联剂 DVB 将发生聚合。由于相分离，疏水层中的聚合物 PDVB 将形成小球[20]。疏水小球逐渐长大并向水/疏水层界面迁移，其顶端逐渐暴露在水相中，引发亲水单体聚合，在小球的一侧形成亲水接枝链，最后形成形如图 1 中的 5 所示的双亲性不对称粒子。双亲性不对称粒子在水溶液中将自组装形成超胶束。疏水层接近于固体状态，可以抑制疏水小球的转动，从而保证不

对称结构的形成；包裹在无机纳米棒（管）表面上的疏水层巨大的比表面，可用于不对称粒子的高效制备；疏水层的纳米厚度可用于纳米粒子的制备。

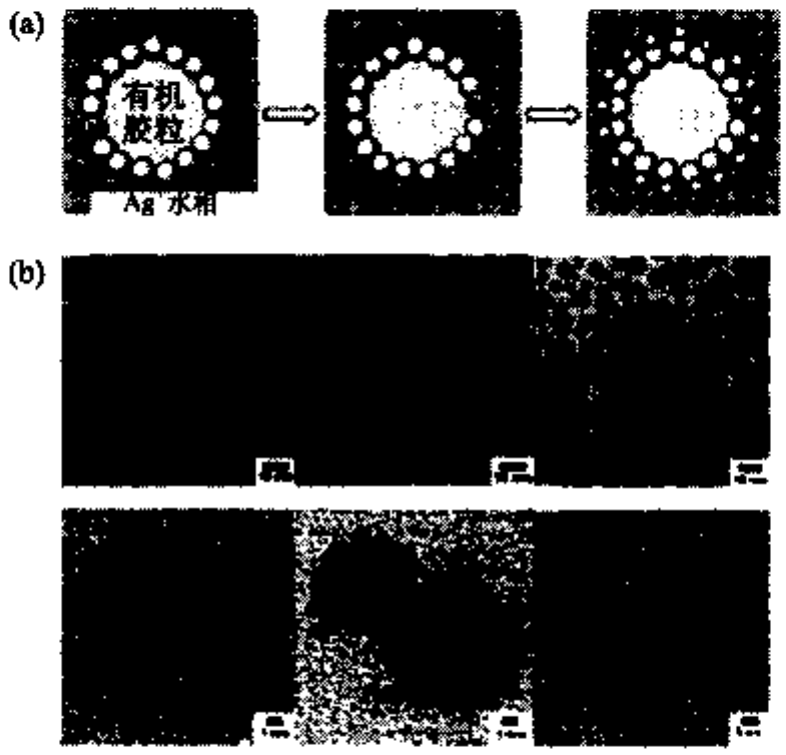


图 11　基于乳液体系的反应媒介接触法示意图（a）；
投射电镜观察到的各种不同大小比例、不同组成的
雪人形态的不对称粒子（b）

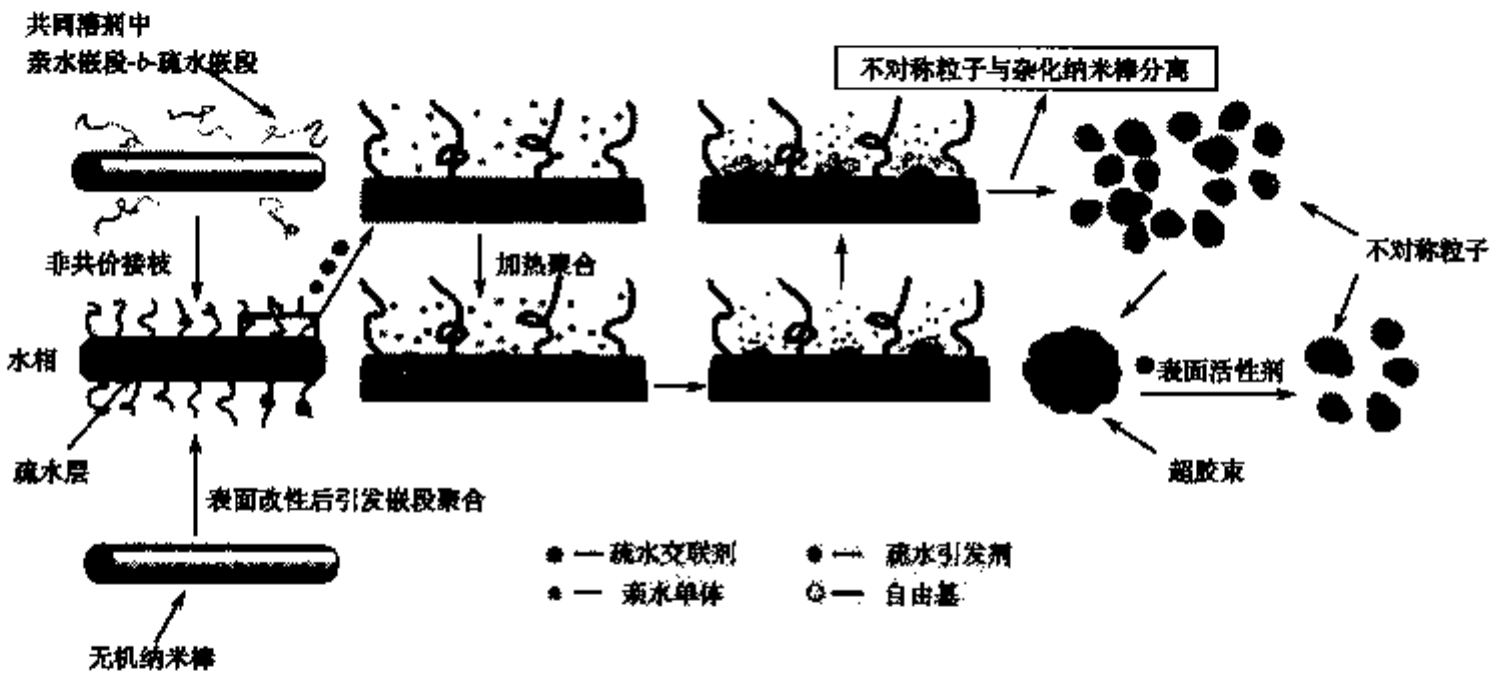


图 12　杂化纳米管形成、不对称粒子制备、超胶束的形成及解离

4. 以 ABC 三嵌段共聚物为先驱体的方法

以 ABC 三嵌段共聚物为先驱体的方法步骤为[21]：通过精确控制 ABC 三嵌段共聚物的组成和结构参数，使其自组装获得特定的相分离结构：A 嵌段与 C

嵌段构成交替排列的层状结构；中间嵌段 B 构成球状相，镶嵌在 A 层与 C 层的界面上。在固态下交联 B 相，然后溶解 A 相和 C 相，可得到如图 1 中的 **3** 所示的不对称粒子（如图 13 所示）。用这类方法可以得到尺寸为几十纳米的不对称粒子。粒子可以进行自组装形成超胶束[5]。

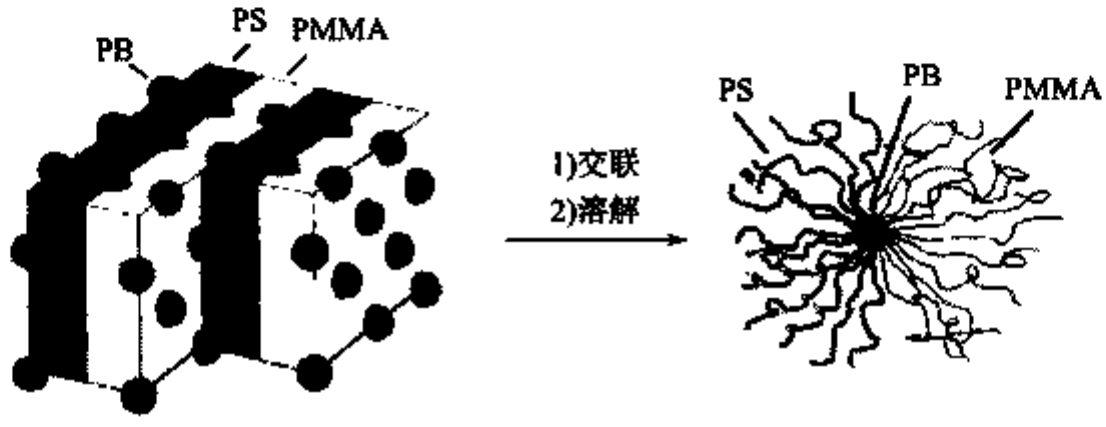


图 13　由三嵌段共聚物制备不对称粒子示意图

基于类似的方法，还可以得到棒状不对称粒子（Janus cylinders)[22]，甚至可以得到不对称层状结构等[23]。

但是，由于要精确控制三嵌段共聚物的组成和结构参数，使其在本体中形成特定的组装结构，并且中间嵌段要能够在本体状态下实施交联，因而使该方法的实施仍具有一定的难度。事实上，迄今为止，只有一种 ABC 三嵌段共聚物被用于不对称粒子的制备，而且，球形不对称粒子自组装得到的超胶束仍为多分散体系。

5. 其 他 方 法

5.1　模板定向组装法

Xia 在 2001 年就曾报道过用模板定向组装法制备不对称粒子的方法[24~26]。在玻璃基底上用光刻胶预留了圆柱体形状的小洞，并用平行排列的两片玻璃基质构成一个封闭的狭窄空间［图 14（a)］，当分散有球状先驱粒子的水溶液进入这一空间后，体系在缓慢干燥的过程中由于受到毛细作用力的作用，球形粒子将进入这一圆柱体形的洞中。如果想要制备雪人状的不对称粒子，则首先可以在第一批先驱粒子进入孔洞后对基质进行适当的加热（略高于粒子的玻璃化转变温度），使其能够固定在孔洞中，然后再将含有更小的先驱体粒子的液相流入这个空间中，小粒子以同样的方式自组装进入孔洞，大小粒子用加热焊接的方式连接成一体［图 14（b)］，最后将基质上的光刻胶超声溶解于乙醇溶液后释放得到的就是不对称的雪人状的粒子［图 14（c)］。

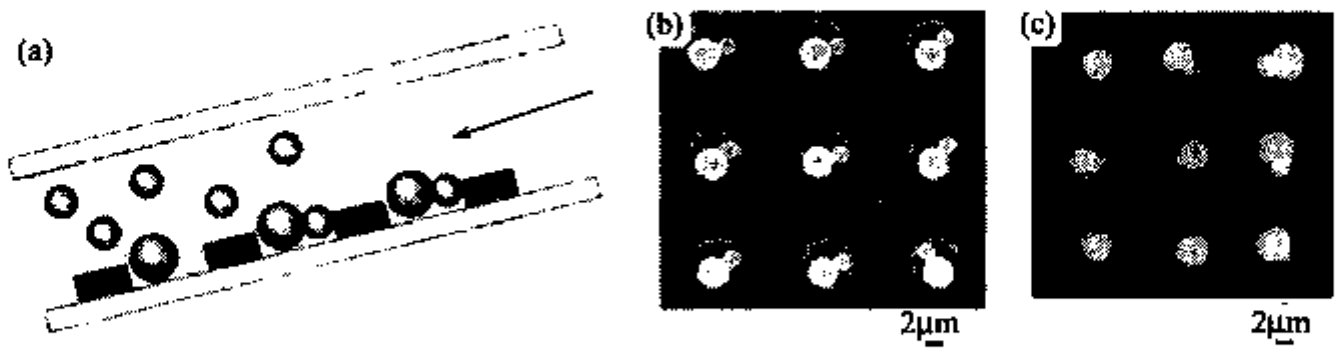


图 14 两片玻璃基质构成一个封闭的狭窄空间（a）；陷落在孔洞内的不对称粒子（b）；除去光刻胶后得到的不对称粒子（c）

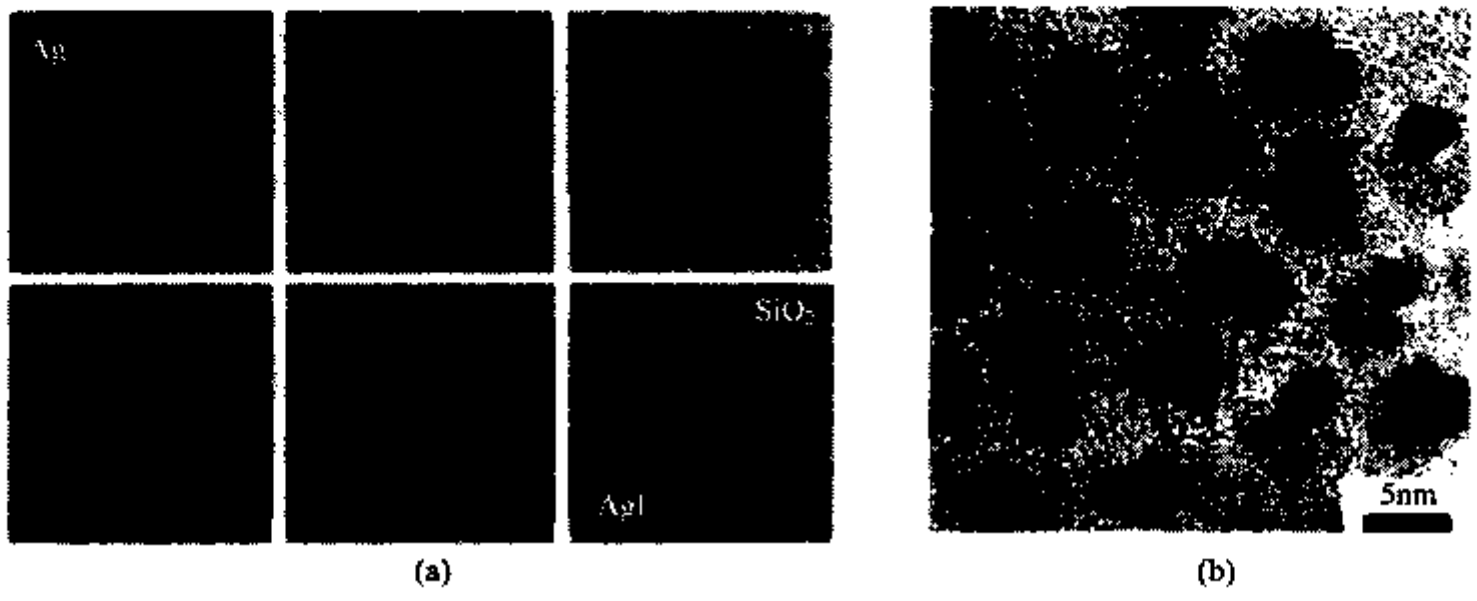
5.2 核壳结构无机粒子的受控相分离法

核壳结构的无机纳米粒子在参与化学反应的过程中，被迫发生相分离，形成不对称的纳米粒子。一个经典的例子就是 Ag-Si 核壳结构的纳米粒子与 I_2 分子发生的反应[13,27]。核壳结构的 Ag-Si 球是由 Ag 纳米粒子分散液与四乙基正硅酸盐制备得到的。由于硅构成的壳层是多孔状的，I_2 是金属银的强氧化剂，这样一来化学反应就能够通过硅层在 Ag 核和外界的 I_2 之间得以进行。对粒子在不同反应阶段的形态用 TEM 进行观察，可以看到粒子的形态变化的过程［图 15（a)］，粒子从原先 Ag-Si 核壳形态转变为 AgI-Si 的雪人状不对称结构。反应是从 Ag 的核透过 Si 的壳层发生的，因此先有 AgI 的细丝在 Ag 和 Si 的孔洞中生成，细丝再逐渐长成 AgI 的球形颗粒。

另一个核壳结构相分离的例子是利用晶格错位和局部退火的方法来合成 FePt-CdS 的雪人状粒子[28]。首先制备核壳结构的 FePt@ CdS 粒子。多孔的 CdS 作为壳层沉积在 FePt 纳米粒子的表面上。对粒子进行加热时，CdS 则会在粒子的表面结晶。由于晶格之间的不相容，FePt 与 CdS 之间发生相分离。为了减小与 FePt 粒子之间的接触面积，CdS 收缩成粒子，与 FePt 粒子之间连接，从而得到粒径大小在 10nm 以下的 Janus 粒子［图 15（b)］，该粒子具有很强的顺磁性和荧光性质。

5.3 种子乳液聚合中的相分离法

乳液聚合本身是一种多相混杂的聚合过程，一般乳液聚合得到的聚合物粒子的大小在 0.05～1μm 内。它的一大特点就是通过连续加入不同种的单体，可以控制平衡时的形态结构或形成核壳结构产物。在乳液聚合过程中，热力学上的计算对最终产生的粒子的几何形态的估计是不可缺少的。一些热力学模型可以用来解释采用此方法制备哑铃状、雪人状、橡果状不对称粒子的过程中相分离的原因[29,30]。这些模型的化学势可以被归纳为三个组分之和：首先是单体-聚合物混合



(a) (b)

图 15 TEM 观察下核壳形态向雪人状不对称形态的转变（a）；FePt@ CdS 的雪人状不对称粒子的高分辨 TEM 图片（b）

作用力，这一作用迫使粒子向外膨胀，但它是由聚合物在溶胀粒子内的体积分数以及单体-聚合物相互作用参数来决定大小的。其次是聚合物网络的弹性回缩作用力，受到温度以及种子交联度的影响。第三个因素就是水和粒子间的界面张力，这一作用限制了粒子的向外膨胀。综合起来说，如果可以提高单体-聚合物的溶胀比率、种子的交联密度、种子的尺寸、温度、交联剂在溶胀的单体混合物中的比例，那么整个过程都会向有利于相分离的方向发展。不过，在很多情况下，由于产物的两个组分的性质比较接近，因此人们不把它们称为 Janus 粒子[13]。

但是，Kirsch 和 Sander 等曾在 2002 年报道了通过连续的 MMA 乳液聚合合成 130nm 大小的橡果状的不对称粒子[31]。它的结构是由软的聚丁基丙烯酸酯的核带着硬的 PMMA 帽组成的。作者通过原子力显微镜（AFM）证明了粒子间的相互吸引是有规律的并以一定方向存在。作者将产物的稀溶液放置在光滑平整的表面上，用 AFM 的敲击模式（tapping mode）对样品进行了测试，如果用的是亲水基质的话，如白云母片，不对称粒子的硬的一相 PMMA 倾向于向下对着基底表面，而如果用的是疏水基质，如十八烷基三氯硅烷，则处理过的硅片则正好相反，会由软的一相 PBA 对着基底表面。

6. 展　　望

不对称粒子在传感器、电子显示器件制备以及作为高性能稳定剂等方面的研究工作已取得重要进展。其中，不对称粒子的高效率制备是使其真正走向应用的关键。由于与二维平面相比，与乳液体系中两相界面相似的弯曲界面可以提供大的界面面积，因此利用弯曲界面作为不对称工具将是提高不对称粒子的制备效率的有效方案。

另外，以不对称粒子为构筑单元，可以构筑高级有序结构。这就需要能够准确控制不对称粒子的形态及结构。比不对称粒子的制备更进一步的是，通过对纳米粒子的表面进行控制修饰，可以使粒子的活性区域在粒子表面的分布类似于具有不同杂化状态的碳原子上电子云的分布。由此可以拷贝合成化学的语言，以粒子作为人工原子，从而准确构筑“超粒子”结构[32]。通过设计并制备毫米尺寸的粒子，控制其形状并对粒子的表面进行选择性修饰，Whitesides 在溶液中成功地构筑了三维组装结构，诠释了有关粒子组装的构想[33]。以纳米尺度的粒子作为构筑单元构筑高级有序结构，无疑将会给材料科学带来革命性的变化。我国学者在用粒子构建功能化表面方面以及大分子组装领域已取得了卓越的成就[34~37]。相信在粒子组装领域，我国学者也将会有所作为。

参 考 文 献

[1] De Gennes P G. Reviews of Modern Physics, 1992, 64: 645

[2] Takei H, Shimizu N. Gradient sensitive microscopic probes prepared by gold evaporation and chemisorption on latex spheres. Langmuir, 1997, 13 (7): 1865

[3] Nisisako T, Torii T, Takahashi T, Takizawa Y. Synthesis of monodisperse bicolored Janus particles with electrical anisotropy using a microfluidic co-flow system. Adv. Mater., 2006, 18 (9): 1152

[4] Binks B P, Fletcher P D I. Particles adsorbed at the oil-water interface: A theoretical comparison between spheres of uniform wettability and "Janus" particles. Langmuir, 2001, 17 (16): 4708

[5] Erhardt R, Zhang M F, Boker A, Zettl H, Abetz C, Frederik P, Krausch G, Abetz V, Muller A H E. Amphiphilic Janus micelles with polystyrene and poly(methacrylic acid) hemispheres. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125 (11): 3260

[6] Behrend C J, Anker J N, McNaughton B H, Brasuel M, Philbert M A, Kopelman R. Metal-capped brownian and magnetically modulated optical nanoprobes (MOONs): Micromechanics in chemical and biological microenvironments. J. Phys. Chem. B, 2004, 108 (29): 10408

[7] Himmelhaus M, Takei H. Cap-shaped gold nanoparticles for an optical biosensor. Sensors And Actuators B-Chemical, 2000, 63 (1~2): 24

[8] Glotzer S C. Some assembly required. Science, 2004, 306 (5695): 419

[9] Roh K H, Martin D C, Lahann J. Biphasic Janus particles with nanoscale anisotropy. Nat. Mater., 2005, 4 (10): 759

[10] Roh K H, Martin D C, Lahann J. Triphasic nanocolloids. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128 (21): 6796

[11] Dendukuri D, Pregibon D C, Collins J, Hatton T A, Doyle P S. Continuous-flow lithography for high-throughput microparticle synthesis. Nat. Mater., 2006, 5 (5): 365

[12] Paunov V N, Cayre O J. Supraparticles and Janus particles fabricated by replication of particle monolayers at liquid interfaces using a gel trapping technique. Adv. Mater., 2004, 16 (9~10): 788

[13] Perro A, Reculusa S, Ravaine S, Bourgeat-Lami E B, Duguet E. Design and synthesis of Janus micro- and nanoparticles. J. Mater. Chem., 2005, 15 (35~36): 3745

[14] Cayre O, Paunov V N, Velev O D. Fabrication of dipolar colloid particles by microcontact printing. Chem. Commun., 2003, (18): 2296

[15] Koo H Y, Yi D K, Yoo S J, Kim D Y. A snowman-like array of colloidal dimers for antireflecting surfaces. Adv. Mater., 2004, 16 (3): 274

[16] Fujimoto K, Nakahama K, Shidara M, Kawaguchi H. Preparation of unsymmetrical microspheres at the interfaces. Langmuir, 1999, 15 (13): 4630

[17] Hong L, Jiang S, Granick S. Simple method to produce Janus colloidal particles in large quantity. Langmuir, 2006, 22 (23): 9495

[18] Gu H W, Yang Z M, Gao J H, Chang C K, Xu B. Heterodimers of nanoparticles: Formation at a liquid-liquid interface and particle-specific surface modification by functional molecules. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127 (1): 34

[19] Nie L, Liu S Y, Shen W M, Chen D Y, Jiang M. One-pot synthesis of amphiphilic polymeric Janus particles and their self-assembly into supermicelles with a narrow size distribution. Angew. Chem.-Int. Edit. Engl., 2007, 46 (33): 6321

[20] Hentze H P, Kaler E W. Polymerization of and within self-organized media. Current Opinion In Colloid & Inter. Sci., 2003, 8 (2): 164

[21] Erhardt R, Boker A, Zettl H, Kaya H, Pyckhout-Hintzen W, Krausch G, Abetz V, Mueller A H E. Janus micelles. Macromolecules, 2001, 34 (4): 1069

[22] Liu Y F, Abetz V, Muller A H E. Janus cylinders. Macromolecules, 2003, 36 (21): 7894

[23] Walther A, Andre X, Drechsler M, Abetz V, Muller A H E. Janus discs. J. Am. Chem. Soc., 2007, 129 (19): 6187

[24] Xia Y N, Yin Y D, Lu Y, McLellan J. Template-assisted self-assembly of spherical colloids into complex and controllable structures. Adv. Funct. Mater., 2003, 13 (12): 907

[25] Yin Y D, Lu Y, Gates B, Xia Y N. Template-assisted self-assembly: A practical route to complex aggregates of monodispersed colloids with well-defined sizes, shapes, and structures. J. Am. Chem. Soc., 2001, 123 (36): 8718

[26] Yin Y D, Lu Y, Xia Y N. A self-assembly approach to the formation of asymmetric dimers from monodispersed spherical colloids. J. Am. Chem. Soc., 2001, 123 (4): 771

[27] Giersig M, Ung T, LizMarzan L M, Mulvaney P. Direct observation of chemical reactions in silica-coated gold and silver nanoparticles. Adv. Mater., 1997, 9 (7): 570

[28] Gu H W, Zheng R K, Zhang X X, Xu B. Facile one-pot synthesis of bifunctional heterodimers of nanoparticles: A conjugate of quantum dot and magnetic nanoparticles. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126 (18): 5664

[29] Duda Y, Vazquez F. Modeling of composite latex particle morphology by off-lattice Monte Carlo simulation. Langmuir, 2005, 21 (3): 1096

[30] Durant Y G J, Guillot J. Some theoretical aspects on morphology development in seeded composite latexes. 1. batch conditions below monomer saturation. Colloid And Polym. Sci., 1993, 271 (6): 607

[31] Pfau A, Sander R, Kirsch S. Orientational ordering of structured polymeric nanoparticles at interfaces. Langmuir, 2002, 18 (7): 2880

[32] Zhang G, Wang D Y, Mohwald H. Decoration of microspheres with gold nanodots-giving colloidal spheres valences. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 2005, 44 (47): 7787

[33] Breen T L, Tien J, Oliver S R J, Hadzic T, Whitesides G M. Design and self-assembly of open, regular, 3D mesostructures. Science, 1999, 284 (5416): 948

[34] 江雷，冯琳．仿生智能纳米界面材料．北京：化学工业出版社，2007

[35] 江明，艾森伯格 A，刘国军，张希．大分子自组装．北京：科学出版社，2006

[36] Yan X, Yao J M, Lu G, Li X, Zhang J H, Han K, Yang B. Fabrication of non-close-packed arrays of colloidal spheres by soft lithography. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127 (21): 7688

[37] Yu X, Wang Z Q, Jiang Y G, Shi F, Zhang X. Reversible pH-responsive surface: From superhydrophobicity to superhydrophilicity. Ad. Mater., 2005, 17 (10): 1289

氢键调控的大分子自组装

马玉国　于　跃
（北京大学化学与分子工程学院 高分子化学与物理教育部重点实验室　北京　100871）

1. 引　　言

早在 1924 年，Hermann Staudinger 提出大分子的概念之前，人们已对聚合物的性质有了相当的了解和应用，只是由于受当时很热门的胶体化学的影响，聚合物被认为是小分子的非共价键组合体。尽管他的理论在当时受到广泛的怀疑，Staudinger 坚信并随之以实验证明聚合物是重复单元通过共价键而不是非共价键结合起来的，从而开创了高分子学科。

Cram、Lehn 和 Pedersen 被授予 1987 年诺贝尔化学奖即标志着超分子化学的被认可和全面兴起。经过近 20 年的发展，利用非共价键相互作用为工具，通过分子设计与合成来获取新颖结构的超分子化学已经在分子识别、自组装、药物缓释及非共价键合成等方面取得了很大进展[1,2]。伴随着超分子化学的飞速发展，聚合物的概念又重新被化学家们以另一种崭新的视角所审视。有趣的是，利用非共价键作用来组装单元，进而形成高相对分子质量聚合物这一“陈旧”的、早期曾阻碍高分子学科建立的概念在近一个世纪之后，又重新焕发了生机，并且已经产生了一门高分子化学与超分子化学的交叉学科——高分子的超分子化学（supramolecular polymer chemistry）。

超分子化学和高分子化学的结合是其发展的必然结果。虽然早在 1984 年和 1990 年，Lenz 和 Lehn 就分别发表过关于此方面的零星报道，但是真正的高分子的超分子化学还是近几年发展起来的一门新兴学科[3~5]。高分子的超分子化学的特点是用非共价键作用来组合重复基元，使其自发地组合成稳定的、具有比较确定的微观结构，并且能显示出大分子化合物特性的结构，这些特性包括流变、成型、玻璃化转变、链缠结以及其物理化学性质对相对分子质量的依赖性等[6]。广义上，高分子的超分子聚集体可被定义为结构基元经过这种可逆的非共价键作用连接而成的一维、二维和三维的连续的或分立的结构，而超分子聚合物，是指重复单元之间靠非共价相互作用结合形成稳定的聚合物。超分子聚合物重复单元之间可逆的和高度取向的结合作用力，使其在溶液或本体中表现出聚合物特性。

超分子聚合物与传统的聚合物在制备方法，结构和性能上都有很大不同。相

比于传统的高分子，用自组装形成的超分子聚合物有几个优点：合成快捷、方便；动态结构可逆，能伸能缩，并具有“自修复”功能，防止出错；对外界条件变化反应敏感，可受光、电、热等的控制，被认为是合成智能材料的首选结构。

2. 多重氢键组合基元

在形成超分子体系的静电相互作用、氢键、范德华力、金属离子络合和憎溶剂作用等非共价相互作用中，氢键由于其独特的方向性、动态可逆性和结合强度的可调性一直在超分子化学中起着重要的作用。氢键对于生命活动，如蛋白质、核酸等高级结构的获得也有重要的意义，所以基于氢键的超分子化合物得到了化学家们高度的关注和重视。

氢键作为典型的非共价键，具有丰富的形成形式，在排除溶剂等外界条件的影响下，仍有许多因素影响氢键的作用强度，包括氢键的数目、几何形态以及氢键给体（donor，D）、受体（acceptor，A）的类型和排列方式等。

与共价键键能（一般为 250～800 kJ/mol）相比，单个氢键的键能很小（5～25 kJ/mol）。但当一系列（两个、三个、四个或更多）的氢键的受体和给体按顺序被结合起来并置于一个刚性框架结构中（被称作多重氢键组合基元）时，其结合常数会有很大的提高。例如，四个氢键组合的结构单元，即四重基元，其强度可达到 $K_{dim}=10^7$ L/mol，足以用来形成稳定的聚合物结构[7~9]。目前，由四重氢键组合基元组成的超分子聚集体已被尝试应用于热塑黏弹体和 π-共轭材料[10~12]。

多重氢键组合基元中氢键给体、受体类型和排列方式对其强度和性质也有很重要的影响。例如，Jorgensen 等研究了氢键的排列方式对氢键复合物稳定性的影响[13]。以三重氢键为例，它有三种排列方式：AAA-DDD、AAD-DDA 和 ADA-DAD。为了比较这三种排列方式的结合强度，Jorgensen 提出了次级静电作用力模型。在该模型中，氢键给（受）体不仅仅和对应的受（给）体之间存在相互作用，而且也与邻近的给（受）体存在相互作用。三重氢键中三种排列方式的具体相互作用如图 1 所示。

在 ADA-DAD 排列方式中包含有四个互相排斥的次级静电相互作用，其结合常数通常在 1×10^2 L/mol 数量级，而 AAD-DDA 和 AAA-DDD 排列方式中分别包含有两个和四个互相吸引的次级静电相互作用，其结合常数通常分别为 1×10^4～1×10^5 L/mol 数量级和大于 1×10^5 L/mol 数量级 。于是易得出结论：三重氢键的三种排列方式的结合强度顺序是：AAA-DDD ＞ AAD-DDA ＞DAD-ADA。同样，在二重和有更强结合作用的四重氢键乃至多重氢键体系中也有类似的顺序。但是，二重氢键、四重氢键体系有着不同于三重氢键体系的特点。三重氢键的自组装过程只能是由两个不同的互补的分子（或一个分子含有两个互补

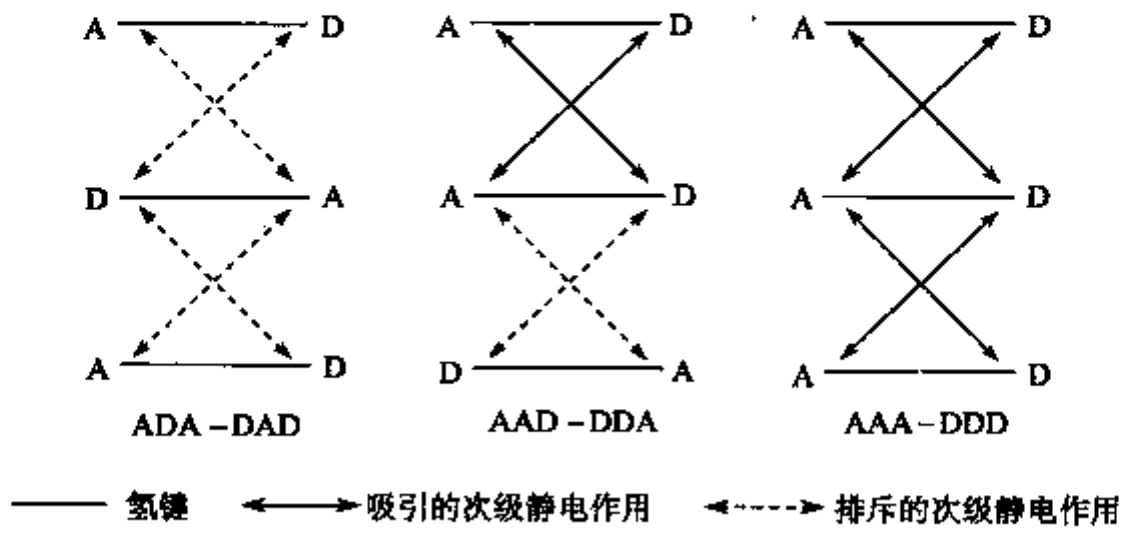


图 1　三重氢键中三种排列方式的次级静电作用力模型

的氢键序列）来完成，即三重氢键基元不能够进行自身组装，而二重氢键、四重氢键有可以自身组装的排列方式：AD-DA、ADAD-DADA 和 AADD-DDAA。

3. 具有分立结构的氢键自组装体

目前，文献报道较多的分立的、具有确定相对分子质量的氢键超分子聚集体主要包括自组装胶囊、三维笼状结构和基于氢键自组装的轮烷结构。

3.1　氢键自组装胶囊

自组装的胶囊可以定义为两个或多个相同或不同的组分通过可逆的非共价相互作用形成的含有空穴的聚集体。其所形成的聚集体在溶液中要有确定的结构，并且能作为分子识别接受器的胶囊要具备单个组分所不具备的结合能力。这样的定义隐含对组装体要具有三维结构的要求。通常，自组装胶囊的形成可以依靠溶剂效应、空间效应或客体分子的成核作用。这种成核作用力除了溶剂分子被客体取代的熵效应外，就是客体分子外表面与主体分子内表面的范德华作用和氢键作用。所以，在非共价相互作用中备受关注的，具有动态可逆性、方向性和生物相关性的氢键作用在自组装的胶囊体系中被广泛应用。所得胶囊体系有望应用在传感器、药物载体、分子催化等方面。

Rebek 研究组设计合成了由两个带有酰亚胺自组装基元的小分子形成的分子胶囊[14]。这个分子胶囊可以作为分子容器来装入一些体积合适的小分子，甚至可以作为纳米反应器来催化这些小分子之间的化学反应[15]。该小组不断发展完善这一分子胶囊体系，最近，他们又报道了通过荧光共振能量转移可以实现对该体系动态组装过程的监控[16,17]。

各种空穴配体也是构成胶囊的重要单元。Naruta 等报道的基于空穴配体与

卟啉分子通过四氢键形成的胶囊可以实现从甲醇到四氢呋喃等小分子客体的包合[18]。Kobayashi 等报道了由两个空穴配体形成的胶囊[19]。由于两个空穴配体的电子环境不同，通过构建在客体中羰基氧孤对电子与芳香空穴的静电排斥和 CH-π、CH-卤素吸引力的平衡，可以实现对不对称客体分子的有取向的包合。

3.2 基于氢键自组装的三维笼状结构

各种通过氢键作用形成的具有三维空间结构的组装体为用来作为分子识别能力的接受器的胶囊研究提供了基础。

Whitesides 研究组最早利用三聚氰酸（CA）和三聚氰胺（M）反应形成稳定的、不溶的络合物CA·M的特点制备了一种三维超分子自组装体系[20]。他们最初是想制备一种可溶的、稳定的环形六面的 $CA_3 \cdot M_3$结构。为了促进这种结构的形成，首先将三个 M 通过共价键预先组织成“三脚架”形状从而促进了稳定的环状 $CA_3 \cdot M_3$超分子聚集体的自组装。该研究组合成了一系列基于这个氢键结合模式的组装体，用 NMR、核磁滴定、蒸气压渗透法、GPC 等表征手段证实了这一系列组装体的形成，并且对这些组装体的稳定性进行了研究。这些方法的确立为后来的研究提供了很好的借鉴。

在此基础上，Reinhoudt 研究组将杯芳烃成功地引入到三聚氰酸和三聚氰胺体系中来，合成了一类新的超分子氢键聚集体[21,22]。利用这一类氢键复合物中杯芳烃和其他芳环取代基能和 Ag^+形成“夹心饼干”络合物的特点，Reinhoudt 研究组发展了利用 MALDI-TOF MS 来表征氢键复合物的新方法。此外，Reinhoudt 研究组还将这一类新的氢键聚集体应用到主客体化学研究领域。研究发现，这一类氢键复合物能够很好地与 9,10-蒽醌及其简单取代物选择性结合。

Zimmerman 小组用二重氢键、三重氢键和四重氢键基元来组装树枝化大分子以形成分立的、具有确定相对分子质量的环状超分子聚集体，图 2 中的六聚体即为其中的一例[23,24]。在此自组装体系中，他们通过树枝状单元取代来控制形成的三维自组装体系。浓度依赖的体积排除色谱研究表明，由于树枝状单元体积的不同，取代基为第一代树枝状分子时可以形成线形聚集体，但到第二代至第四代时得到的就是六聚体。

3.3 基于氢键自组装的轮烷

轮烷（rotaxane）是由环分子和一个从其内腔穿过且两端带有大的基团（封基，stopper）的线形分子组成的超分子体系。如果没有封基或封基太小，线形分子与环状分子之间可自由地离解和缔合，则被称为准轮烷（pseudorotaxane）。

最简单的轮烷结构是由一个线形分子和一个环分子构成的，称为［2］轮烷。

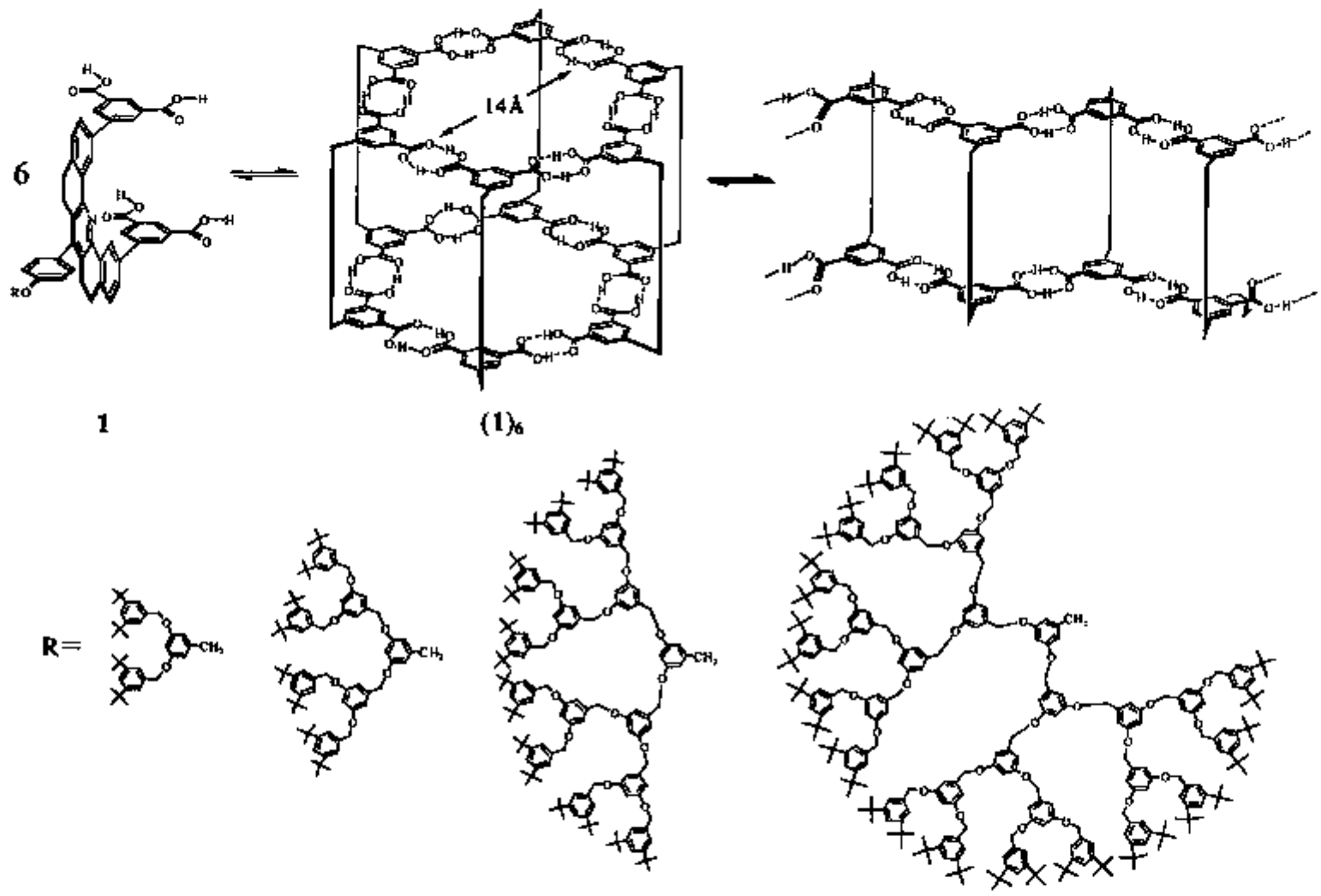


图 2　由取代树枝状单元控制的自组装六聚体和线形聚集体[23,24]

由一个线形分子和 $n-1$ 个环形分子构成的轮烷，称为 [n] 轮烷，其结构如图 3 所示。轮烷的环状部分大都是冠醚、环酚或环糊精等，轮烷的封基大多为位阻较大的有机分子，也有以过渡金属配合物、C_{60} 或具有光电活性的卟啉、蒽、二茂铁为封基的。在轮烷中，环状分子可以以线形分子为轴发生旋转或平动。因此，当轮烷中引进特殊的功能片段或识别位点时，在外部光或电信号的作用下，或者受体系温度、酸碱度、化学物质浓度、介质等改变的影响，其会发生线和环相对位置的改变，而当去除外界信号时或体系环境条件复原时，轮烷体系又可恢复为原来的相对位置。这种特殊的结构特点使其具有分子机器或分子开关的功能，从而可望实现在分子水平上的信息处理。



图 3　[2]轮烷和[3]轮烷

在一个典型的多肽结构中，利用酰胺的氮原子与氧原子之间的氢键作用就可以制备轮烷分子。Leigh 等报道的轮烷分子实现了对溶液中肽键旋转及构型分布的控制[25]。在弱极性的氘代四氯乙烷中，为了形成具有四个氢键的更稳定的构象，线形肽采取 *Z*-构型，因为 *E*-构型只可以形成两个氢键。但是在强极性的 DMSO 中，由于氢键组装被破坏，所以对线形肽的构型控制作用就消失了。该轮烷表现出相应于溶剂的记忆行为。Leigh 等也对轮烷分子梭进行了研究，在

2004 年该组的报道中描述了通过共价键的形成和断裂来控制的分子梭[26]。利用可逆的 Diels-Alder 反应完成 C—C 键的形成与断裂，使轮烷中环部分的位置被 Diels-Alder 反应产物取代而实现穿梭运动。同年，他们又报道了利用分子穿梭运动的光控分子机器。该体系利用富马酰胺和马来酰胺与环部分结合的光开关性质实现了分子穿梭运动带来的荧光发射变化，并且该变化可以用裸眼观察到[27]。

Stoddart 等报道的基于冠醚对铵的络合作用的轮烷体系，是能对质子响应的分子开关[28]。在质子化状态下，轮烷中的冠醚环通过静电作用或氢键固定在铵的周围，而去质子化后，冠醚环则固定地环绕在联二吡啶盐片段上。由于这种新的电荷转移络合物的形成，溶液从无色转变为黄色。这是可通过连续的质子化和去质子化重复的完全可逆过程。该小组利用基于这类质子响应性的分子开关制备了 pH 驱动的超分子纳米活塞[29]。他们还利用这种响应性自组装制备了树枝化的超分子聚合物，并实现了对聚合物刚性和柔性构象的控制[30,31]。同时，通过控制主链上冠醚支链的多少和树枝状铵盐分子的代数可以实现对聚合物伸展程度的控制。

Smith 等报道了一系列基于方酸轮烷分子的近红外荧光探针[32]。该类探针分子可以用于细胞成像。由于轮烷中的环部分对近红外染料分子方酸的包覆，有效地避免了该类染料分子稳定性差、易聚集的应用限制，进一步拓展了近红外荧光探针的生物应用。

4. 基于氢键的超分子聚合物

传统聚合物概念的建立是经过了漫长的围绕着其组成单元间是否通过共价键连接的激烈争论的，而现在引起广泛关注并被大家所接受的超分子聚合物的概念却正好和传统聚合物的概念相反。超分子聚合物是一种特殊的材料，它不仅综合了许多传统聚合物的优良性能，而且由于非共价相互作用可逆性和对外界环境的响应性，超分子聚合物对于外部刺激的反应在某种程度上不同于传统的聚合物材料，从而使其具有动态可逆和聚合物结构性质的可调控性。所以，这一概念的提出无疑拓宽了高分子材料的视野，也大大简化了新材料的合成。因为无须经过复杂的单体合成和聚合条件摸索，利用超分子自组装的特点，就可以将有限的功能性小分子通过非共价相互作用进行组装，得到多种新型的功能材料。

氢键在超分子组装中的优点正适合超分子聚合物的合成。由于氢键在聚合物中所在位置的不同，可以得到主链型、侧链型、碟型、树枝状、网状的超分子聚合物。到目前为止，文献所报道的超分子聚合物体系都主要集中于“链型”聚合体系。其中，“主链型”的特征是两氢键（或其他非共价键）基团被连接在柔性聚合物（或寡聚物）的两端，用以联结高分子结构单元的氢键基元都被保留在所

形成的高分子的链状结构中。“侧链型”聚合体系中的氢键基元则分布在主链的侧基，而其中氢键的结合方式可分为单重、二重、三重、四重乃至多重。下面主要从氢键的结合方式来介绍超分子聚合物。

4.1 基于单重氢键的超分子聚合物

虽然单重氢键的结合强度较弱，但是由于分子间的氢键具有良好的热稳定性，所以可以将其应用到液晶研究领域。早期的基于单重氢键的超分子聚合物多是将液晶基元通过氢键连接于高分子主链上，形成侧链型液晶超分子聚合物。例如，Kato 等报道的利用咪唑基和聚丙烯酸复合制备的氢键型侧链液晶高分子及液晶高分子网络结构[33]。它的优点是制备方便。氢键基元的引入不仅可以改变原来已是液晶的给体和受体的液晶行为，也可以使不具有液晶行为的给体和受体通过分子间氢键作用得到的聚合物呈现液晶性。

最近的基于单重氢键的超分子聚合物的代表是 Jiang（江明）研究组报道的、含有偶氮苯侧链的、具有可逆光开关性质的氢键聚合物[34]。在该体系中，含有偶氮苯取代的马来酰亚胺和 4-乙烯基吡啶的共聚物与两端为羧基的聚丁二烯通过分子间氢键作用形成聚合物间复合物（图 4）。利用顺、反构型偶氮苯的极性不同而引起的在非极性溶剂中溶解度的差异，复合物的甲苯溶液经紫外光/可见光的交替照射，可以实现可逆的核壳结构的胶束化，使溶液发生由澄清至微蓝的乳化变化。如果加入 1，4-二碘丁烯将核固定，再经过紫外光/可见光的交替照射，可以实现胶束和中空微球的可逆转化，动态光散射结果也证实了这一过程的

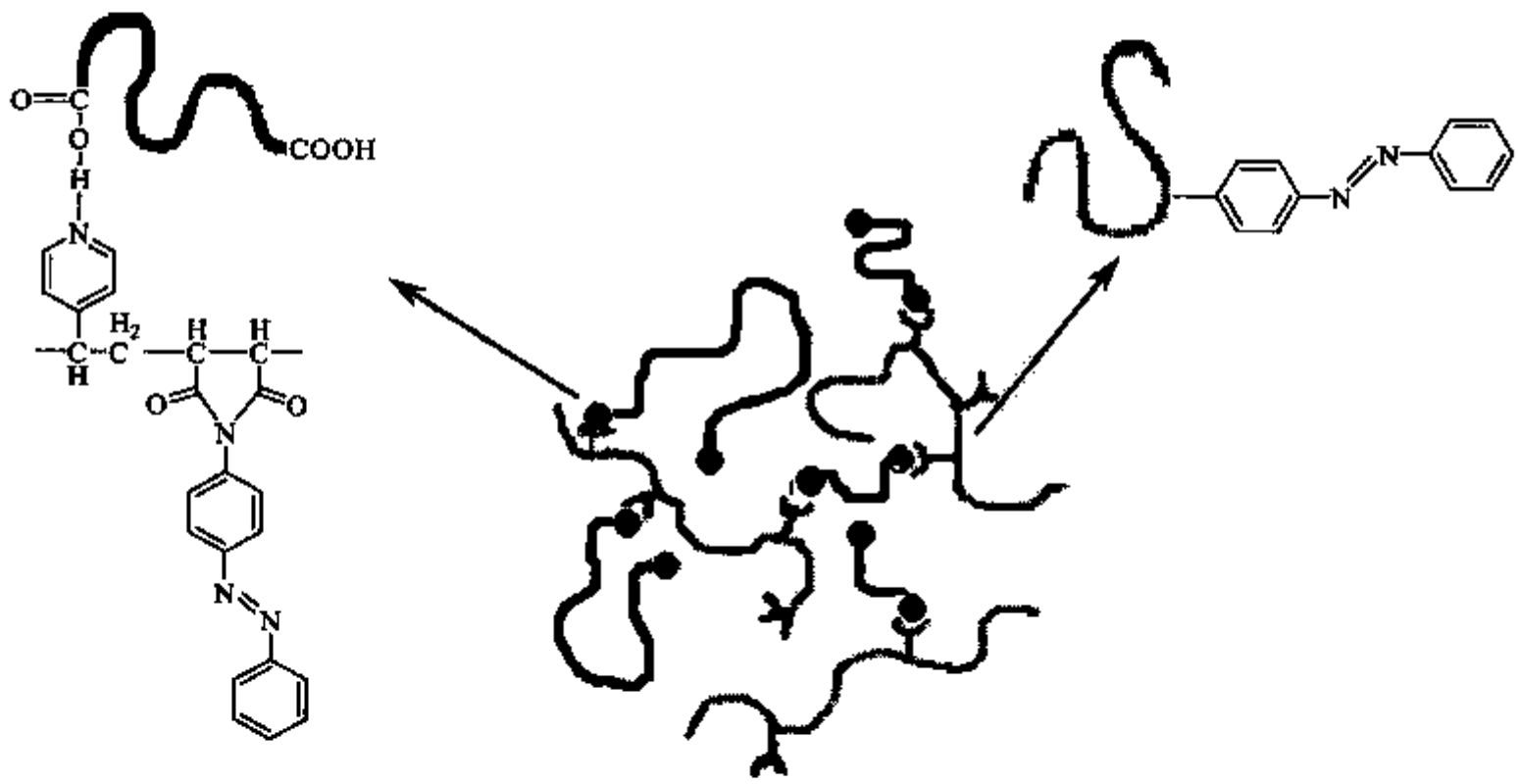


图 4 基于单重氢键的侧链型超分子聚合物和超分子网络[34]

发生。

在利用单重氢键自组装形成高分子的研究中，Jiang 等又报道了一端为羧基的 Fréchet 型苯基醚树枝状分子与聚（4-乙烯基吡啶）通过氢键作用形成树枝化聚合物的例子（图 5）[35]。该聚合物具有不同于传统的嵌段型树枝化聚合物的特性：在氢键、芳环 π-π 相互作用及树枝状分子空间位阻的综合作用下，该树枝化聚合物在普通的氯仿中通过超声就可以形成囊泡结构。进一步的研究表明，随着聚合物中树枝状分子与聚合物链比例（G_x/PVP）的增加，可以得到体积更小、壁更厚的囊泡结构。其中，G_3/PVP10 的壁为树枝状分子在中间的三明治结构，而 G_3/PVP23 的囊泡壁为树枝状分子与聚合链层交替的结构。同时，动态光散射的研究结果表明，在自组装过程中，树枝化聚合物是两个单独分子与囊泡结构的中间态，当最终的囊泡结构形成时，单分子与树枝化聚合物的峰都会消失。

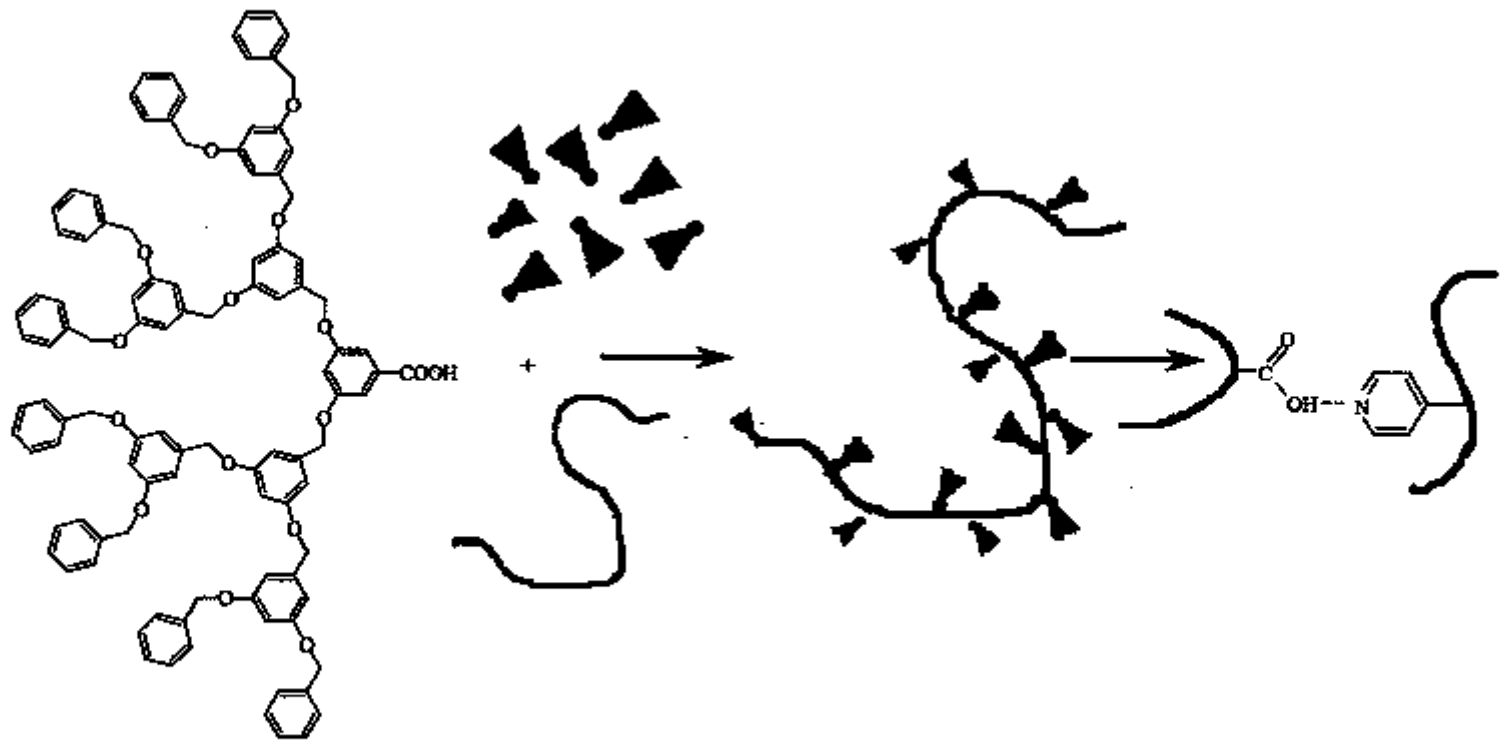


图 5 以树枝状分子为侧链的超分子聚合物[35]

4.2 基于二重氢键的超分子聚合物

化学家们受 DNA 双螺旋中碱基的相互配对结合方式的启发，设计合成了一些新的氢键基元小分子。Sleiman 等利用氧杂降冰片烯单体开环聚合制得侧基具有腺嘌呤氢键组装单元的均聚物和共聚物[36]，腺嘌呤单元通过对自身的氢键识别方式自组装成规整的结构，最终聚合物可在正己烷溶液中形成硬棒状的纳米聚集体。广角 X 射线研究结果也证实了这种由氢键诱导的聚集体的形成。

Kato 等合成了侧链含苯甲酸的聚丙烯酸酯和含吡啶酰胺的聚合物[82]，二者可以经双重氢键缔合形成侧链热致液晶型超分子聚合物，并呈现出独特的形态。

在上面的例子中，无论是“主链型”，还是“侧链型”，这些用来连接单体的

氢键基元都起始于单重氢键或双重氢键组合，在这种条件下，因氢键自身结合能力较弱，往往需要借助于形成棒状或盘状的液晶结构来实现“预组装”。

4.3 基于三重氢键的超分子聚合物

相比于单重氢键和双重氢键基元，三重氢键基元的多样性就决定了关于三重氢键的超分子体系的研究会很多。设计灵感同样来自于 DNA 碱基对的类似于鸟嘌呤（G）和胞嘧啶（C）结合模式的氢键基元就是其中一类代表[38,39]。鸟嘌呤和胞嘧啶碱基对的三重氢键的结合常数远大于腺嘌呤-胸腺嘧啶（A-T）碱基对二重氢键的结合常数。因此，当利用这类三重氢键组合作为连接基元时，高聚物的形成就已摆脱了对于预组装的依赖。Lehn 等最早发展了一类基于 2，6-二氨基吡啶/尿嘧啶和琥珀酰亚胺衍生物的三重氢键体系，并将其用于组装主链型超分子聚合物[40,41]，实现了这一目标。

Zimmerman 研究组合成了一种新的含有 G-C 氢键基元的自组装分子[42,43]。在这个分子中，G 型氢键基元（DDA 排列）和 C 型氢键基元（AAD 排列）之间成 60°的夹角，正是由于这种夹角的存在，这个小分子能够自组装形成盘状六聚体。Zimmerman 研究组利用 ^{1}H NMR 详细表征了其结构，并且利用 SEC 测定了该结构的相对分子质量从而验证其结构，同时利用 NMR 滴定的方法详细研究了其结合常数及稳定性。此外，研究表明，当把两种带有不同代数的树枝状分子的六聚体混合在一起，在熵效应和体积效应的共同作用下，这两种不同的六聚体会先逐渐解离，再形成体积大小交错的、新的、唯一的六聚体，SEC 的测试结果证实了这个过程。

4.4 基于四重氢键的超分子聚合物

随着对超分子聚合物研究的深入，目标组装体开始更加多样化、有序化、功能化和复杂化。人们开始要求组装基元间具有较强的结合能力。氢键的结合强度的可调控性（综合氢键给体、受体对数及次级静电相互作用）成为获得具有强结合作用的超分子体系的重要的非共价相互作用方式。

近 10 年来，一系列线形四重氢键组合基元的出现把合成的可能性和强结合常数结合在一起。这种结合无疑使这些基元成为自组装和“非共价键合成”功能性材料与超分子聚集体中必不可少的组合因素。最主要的成功体系包括 Zimmerman 的 deazapterin (DeAP) 和 Meijer 的 Ureidopyrimidinones (UPy) 基元。其中的 DeAP 由于其合成的难度及挑战性太强，主要只被 Zimmerman 用来形成分立的、具有确定相对分子质量的超分子聚集体，如图 6 所示的 Dendrimer 六聚体[44]。

在形成链状聚合物这一领域中，大部分后续的工作都采用了基于 UPy 的四

重氢键基元（图 7）。Meijer 利用 UPy 基元成功地合成了一系列官能化的小分子单体，并用它们在溶液中形成超分子聚集体。这些聚集体具备了长链高分子的特性。它们在氯仿中形成黏稠的溶液，其黏度对温度有高度的依赖性，是由可逆共价键键合的高分子所具有的特性[45,46]。但值得注意的是，它们所用的单体链段都很短，如图 7 中的单体化合物，易形成环状化合物，因此体系性质很受影响，

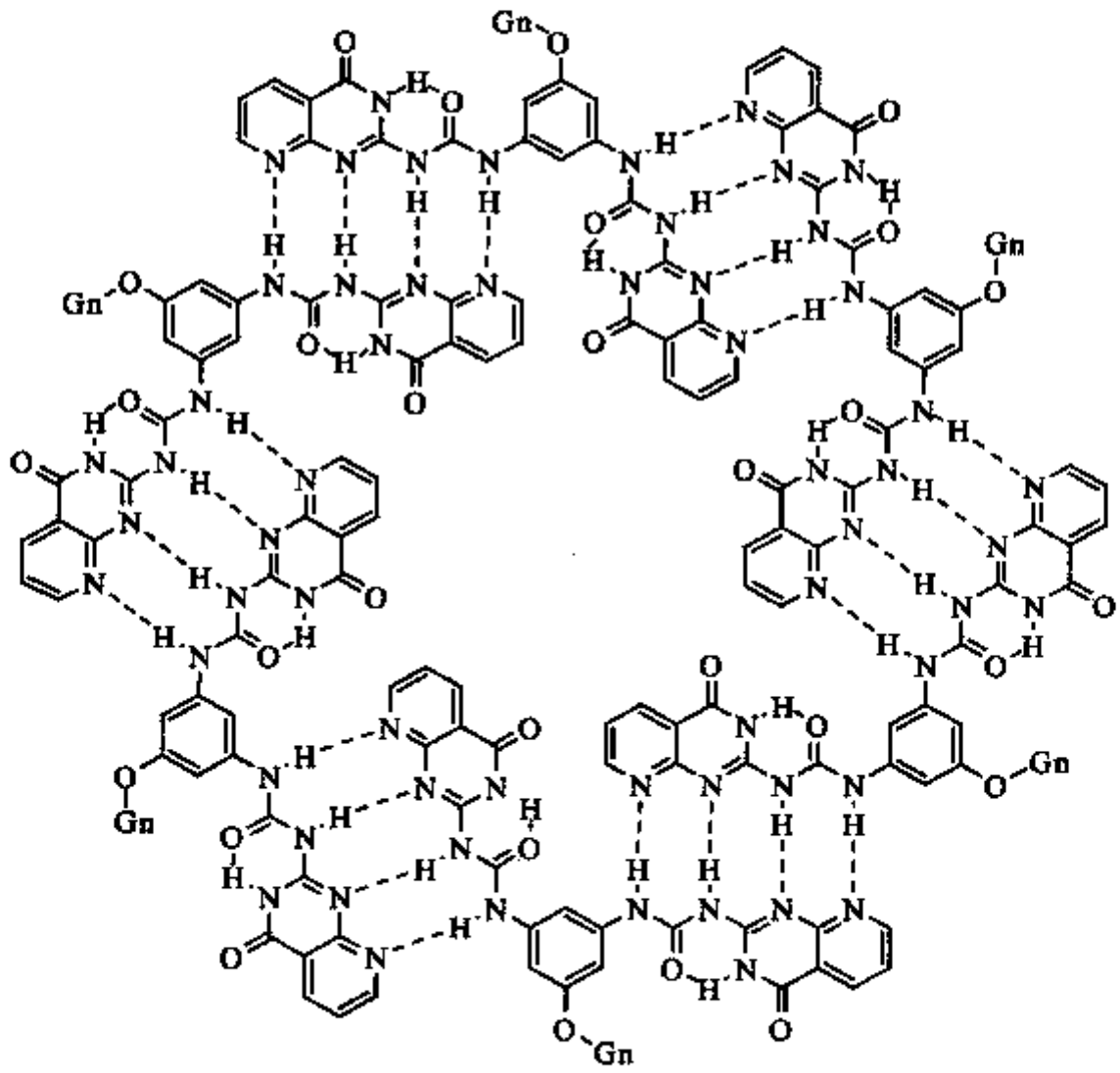


图 6 Dendrimer 的六聚体[44]

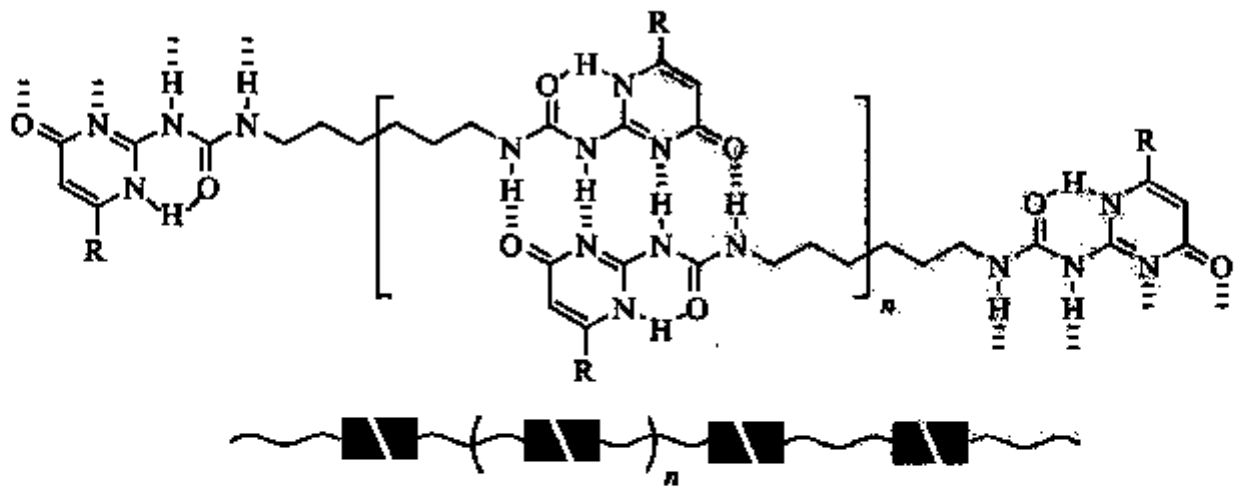


图 7 Meijer 的四重氢键基元及其形成的高分子结构

并且体系的聚合度（D_p）对链终止剂的依赖性也是不容忽视的问题。在合成中作为副产物之一出现的单官能化的单体会充当链终止剂的角色。所以，这种方式对合成单体的纯度要求很高，只有这样，才能达到真正意义上的高分子。

双官能团化的 Upy 衍生物也被用来连接一系列聚合物和寡聚物，如聚硅氧烷、聚（乙烯/丁烯）、聚醚、聚酯和聚碳酸酯。当把 UPy 作为端基引入到这些寡聚物中时，它们的性质发生了极其显著的变化。由此所得的材料结合了传统的大分子的强机械性能和有机化合物在熔融状态下的低黏性。例如，Meijer 研究组[47,48]将一个能够自身组装的四重氢键基元接到一个寡聚硅氧烷的两个末端，使得寡聚物之间可以通过形成氢键而相互作用，经历一种近似于链增长的过程，使之性质发生转变：末端是羟基的寡聚物性状是黏稠液体；末端是氢键基团的寡聚物形成超分子聚合物后其性状是韧性很好的固体（图 8）。



图 8　寡聚硅氧烷的氢键超分子聚合物的性质[47]

Coates 研究组选用了 UPy 作为侧链交联基元，将其引入到传统的聚烯烃高分子链结构中，得到与母体高分子性质截然不同的材料[49]。当约 2%的 UPy 被放在聚烯烃链上作为侧链时，体系形成可逆的交联，因而获得流变性很好的黏弹体。

利用聚合物链间的弱相互作用以提高两种不同性质聚合物链的相容性是超分子聚合物在材料领域的一个实际应用。Jiang（江明）研究组在这方面做出了很多有意义且引起国际同行广泛关注的工作[50]。他们还进一步将此原理运用于聚合物胶束和中空微球的制备上。利用一些小分子和嵌段共聚物中一段组分之间的特定的氢键作用，可以形成结构规整的胶束。用其所发明的“block-copolymer free”手段，他们可以用均聚物、嵌段共聚物和寡聚物来制备“壳”和“芯”之间用氢键连接的胶束[51]。

Zimmerman 研究组[52~54]则将较强的“弱”相互作用引入到这样的体系中，将两个不能自身组装但能形成互补氢键的四重氢键基元分别接到聚苯乙烯和聚丙烯酸丁酯的侧链上。研究发现，在侧链氢键基团的浓度仅为 4%的情况下，原来不相容的这两种聚合物由于侧链上的氢键作用而相互交缠，达到了分子级别上的相容。

4.5　基于多重氢键的超分子聚合物

以上的例子都证明了用多重氢键作为连接可以得到更强的结合力。在向更强的氢键连接基元发展的探索中，Lehn 等选择了可形成六重氢键的尿酰基吡啶酮

序列，其结构如图 9 所示。通过该构型的氢键结合方式，构筑基元可以形成纤维，凝胶或网状结构[55,56]。

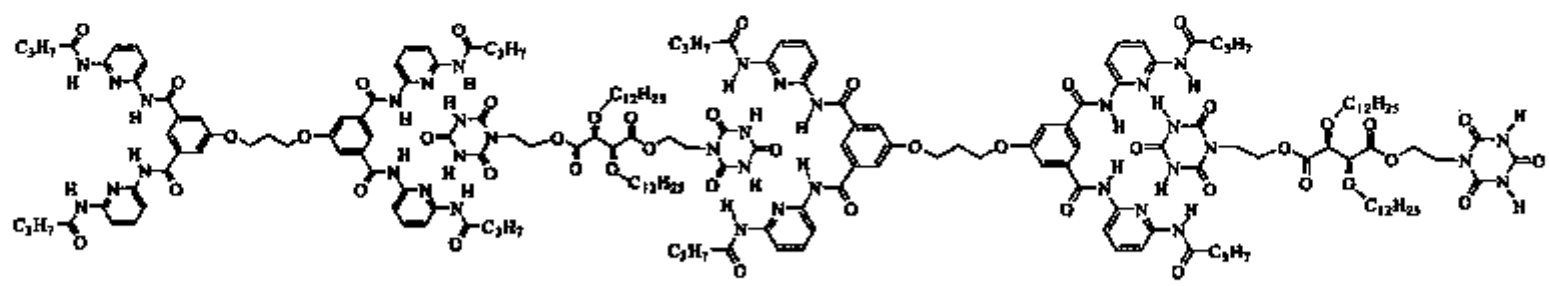


图 9 多重氢键结合的超分子聚合物

Bing Gong 及合作者引入了另一种类型的识别基元，是一组氢键结合点的线性组合，类似于蛋白质中多肽的结构，而不是多杂环体系[57]。他们的工作证明，其概念可以延伸到六重氢键基元的组合，结合常数可达 10^9 L/mol。对于氢键组装的超分子聚集体来说，这种键强度似乎很理想，但是随之而来的慢动力学会使它的应用受限。因此，在现有的实验和理论基础上，三重氢键和四重氢键组合基元似乎是目前的最好选择，可以达到既形成相当规模的相对分子质量，又不丧失其可逆性与可控性的目的。

5. 展 望

氢键由于其自身所具有的作为非共价相互作用的优越性，其在超分子体系的合成中发挥了重要作用，并且在液晶、凝胶、分子机器、分子胶囊、药物载体等方面展示着相当大的应用潜力，而氢键特殊的生物体系相关性也使氢键超分子体系在生物应用方面的研究处在不断探索中。

更重要的是，尽管如上所举，在世界范围内，各种各样结构的超分子聚集体的相关报道已有不少，但还没有真正能将这一领域引入到实用阶段。目前所制备的超分子体系的性质与人们对其所具有的期望还有相当大的距离。再以热塑弹性体为例，高分子的黏弹性源于其分子链缠结，传统的超高相对分子质量的聚合物为弹性体，但正是因为其相对分子质量很高，链段很长，它们的松弛时间也很长，实际用途较少。人们期望能用高分子的超分子组装的概念去指导合成流动特性可控的“soft material”。利用超分子聚集体对环境产生积极响应（智能性）的特性，期望它们在高温下因为非共价键作用的被破坏而具有低熔融黏度（如通常的有机化合物一样），从而利于热塑成型，而在室温下非共价键恢复，又具有了传统高分子那样的机械性能。如果能达到这样的效果，即可获得具有广泛实际用途的理想的热塑黏弹体。

经过多年的努力，中国的高分子超分子化学已发展到自我创新的阶段，并在

这一领域逐渐开创具有自己特色的工作，而且目前正面临着一个迎头赶超国际先进水平的大好机遇。虽然就氢键组装的聚合物体系来看，这一领域的工作仍报道不多[58]，但是相信众多科研工作者在这一领域的热情投入会使我们和国际同行一起让超分子聚合物体系更早地服务于日常生活。

参 考 文 献

[1] Lehn, J-M. Supramolecular chemistry. New York: VCH, 1995

[2] Lehn, J-M. Science, 2002, 295: 2400～2403

[3] Ciferri A. Supramolecular polymers. New York: Marcel Dekker, 2000

[4] Zimmerman N, Moore J S, Zimmerman S C. Chem Ind (London), 1998: 604～610

[5] Lehn J-M. Prog Polym Sci, 2005, 30: 814～831

[6] Brunsveld L, Folmer B J B, Meijer E W, Sijbesma R P. Chem Rev, 2001, 101: 4071～4097

[7] Sijbesma R P, Beijer F H, Brunsveld L, Folmer B J B, Hirschberg J H K K, Lange R F M, Lowe J K L, Meijer E W. Science, 1997, 278: 1601～1604

[8] Folmer B J B, Cavini E, Sijbesma R P, Meijer E W. Chem Commun, 1998: 1847～1848

[9] Bouteiller L. Adv Polym Sci, 2007, 207: 79～112

[10] ten Cate A T, Sijbesma R P. Macromol Rapid Commun, 2002, 23: 1094～1112

[11] Hofmeier H, Schubert U S. Chem Commun, 2005: 2423～2432

[12] Smith D K, Hirst A R, Love C S, Hardy J G, Brignell S V, Huang B. Prog Polym Sci, 2005, 30: 220～293

[13] Jorgensen W L, Pranata J. J Am Chem Soc, 1990, 112: 2008～2010

[14] Scarso A, Shivanyuk A, Rebek J Jr. J Am Chem Soc, 2003, 125: 13981～13983

[15] Iwasawa T, Mann E, Rebek J Jr. J Am Chem Soc, 2006, 128: 9308～9309

[16] Barrett E S, Dale T J, Rebek J Jr. J Am Chem Soc, 2007, 129: 3818～3819

[17] Barrett E S, Dale T J, Rebek J Jr. J Am Chem Soc, 2007, 129: 8818～8824

[18] Nakazawa J, Mizuki M, Shimazaki Y, Tani F, Naruta Y. Org Lett, 2006, 8: 4275～4278

[19] Kobayashi K, Kitagawa R, Yamada Y, Yamanaka M, Suematsu T, Sei Y, Yamaguchi K. J Org Chem, 2007, 72: 3242～3246

[20] Mathias J P, Seto C T, Simanek E E, Whitesides G M. J Am Chem Soc, 1994, 116: 1725～1736

[21] Jolliffe K A, Calama M C, Fokkens R, Nibbering N M M, Timmerman P, Reinhoudt D N. Angew Chem Int Ed, 1998, 37: 1247～1251

[22] Kerckhoffs J M C A, ten Cate M G J, Mateos-Timoneda M A, van Leeuwen F W B, Snellink-Ruel B, Spek A L, Kooijman H, Crego-Calama M, Reinhoudt D N. J Am Chem Soc, 2005, 127: 12697～12708

[23] Zimmerman S C, Zeng F, Reichert D E C, Kolotuchin S V. Science, 1996, 271: 1095～1098

[24] Zeng F, Zimmerman S C, Kolotuchin S V, Reichert D E C, Ma Y. Tetrahedron, 2002, 58: 825～843

[25] Clegg W, Gimenez-Saiz C, Leigh D A, Murphy A, Slawin A M Z, Teat S J. J Am Chem Soc, 1999, 121: 4124～4129

[26] Leigh D A, Pérez E M. Chem Commun, 2004: 2262～2263

[27] Pérez E M, Dryden D T F, Leigh D A, Teobaldi G, Zerbetto F. J Am Chem Soc, 2004, 126: 12210～

12211

[28] Marlines-Diaz M V, Spencer N, Stoddart J F. Angew Chem Int Ed Engl, 1997, 36: 1904～1907

[29] Nguyen T D, Leung K C-F, Liong M, Pentecost C D, Stoddart J F, Zink J I. Org Lett, 2006, 8: 3363～3366

[30] Leung K C-F, Aricó F, Cantrill S J, Stoddart J F. J Am Chem Soc, 2005, 127: 5808～5810

[31] Leung K C-F, Mendes P M, Magonov S N, Northrop B H, Kim S, Patel K, Flood A H, Tseng H-R, Stoddart J F. J Am Chem Soc, 2006, 128: 10707～10715

[32] Johnson J R, Fu N, Arunkumar E, Leevy W M, Gammon S T, Piwnica-Worms D, Smith B D. Angew Chem Int Ed, 2007, 46: 5528～5531

[33] Kawakami T, Kato T. Macromolecules, 1998, 31: 4475～4479

[34] Liu X, Jiang M. Angew Chem Int Ed, 2006, 45, 3846～3850

[35] Xie D, Jiang M, Zhang G, Chen D. Chem Eur J, 2007, 13, 3346～3353

[36] Bazzi H S, Sleiman H F. Macromolecules, 2002, 35: 9617～9620

[37] Kato T, Mizoshita N, Kanie K. Macromol Rapid Commun, 2001, 22: 797～814

[38] Raez J, Moralez J G, Fenniri H. J Am Chem Soc, 2004, 126: 16298～16299

[39] Johnson R S, Yamazaki T, Kovalenko A, Fenniri H. J Am Chem Soc, 2007, 129, 5735～5743

[40] Fouquey C, Lehn J-M, Levelut A-M. Adv Mater, 1990, 5: 254～257

[41] Kotera M, Lehn J-M, Vigneron J-P. Tetrahedron, 1995, 51: 1953～1972

[42] Kolotuchin S V, Zimmerman S C. J Am Chem Soc, 1998, 120: 9092～9093

[43] Ma Y, Kolotuchin S V, Zimmerman S C. J Am Chem Soc, 2002, 124: 13757～13769

[44] Corbin P S, Lawless L J, Li Z, Ma Y, Witmer M J, Zimmerman S C. Proc Natl Acad Sci (USA), 2002, 98: 5099～5104

[45] Sijbesma R P, Meijer E W. Chem Commun, 2003: 5～16

[46] ten Cate A T, Dankers P Y W, Kooijman H, Spek A L, Sijbesma R P, Meijer E W. J Am Chem Soc, 2003, 125: 6860～6861

[47] Folmer B J B, Sijbesma R P, Versteegen R M, van der Rijt J A J, Meijer E W. Adv Mater, 2000, 12: 874～878

[48] Scherman O A, Ligthart G B W L, Ohkawa H, Sijbesma R P, Meijer E W. Proc Natl Acad Sci (USA), 2006, 103: 11850～11855

[49] Rieth L R, Eaton R F, Coates G W. Angew Chem Int Ed, 2001, 40: 2153～2156

[50] Jiang M, Li M, Xiang M, Zhou H. Adv Polym Sci, 1999, 146: 121～196

[51] Chen D, Jiang M. Acc Chem Res, 2005, 38: 494～502

[52] Park T, Zimmerman S C, Nakashima S. J Am Chem Soc, 2005, 127, 6520～6521

[53] Park T, Zimmerman S C. J Am Chem Soc, 2006, 128: 11582～11590

[54] Park T, Zimmerman S C. J Am Chem Soc, 2006, 128: 14236～14237

[55] Berl V, Schmutz M, Krische M J, Khoury R G, Lehn J-M. Chem Eur J, 2002, 8: 1227～1244

[56] Kolomiets E, Buhler E, Candau S J, Lehn J M. Macromolecules, 2006, 39, 1173～1181

[57] Zeng H, Miller R S, Flowers R A, Gong B, J Am Chem Soc, 2000, 122: 2635～2644

[58] 吕亚非. 超分子聚合物科学与工程. 高分子材料科学与工程, 2005, 21: 48～51

利用化学静电与物理静电构筑组装结构

曹廷炳

（中国人民大学化学系　北京　100872）

在当代化学大家族中有一个极具魅力的新学科：超分子化学。自 20 世纪 80 年代法国著名科学家、诺贝尔化学奖获得者 Lehn 教授首次提出以来，通过众多化学家相继开展的大量研究工作，该领域目前已经形成相对独立的学科体系，并与生命科学、信息科学、材料科学以及纳米科学等紧密联系和交叉，不断推动着科学和技术的发展。在国内，以吉林大学沈家骢院士和清华大学张希院士为代表的我国科研人员，经过 10 余年的倡导和推动，使我们国家在超分子化学方面取得了令人瞩目的成就，其中表现尤为突出的就是基于静电相互作用的层层自组装技术在我国化学界的蓬勃发展[1]。

利用高分子分子链中的正、负电荷之间的相互吸引，聚电解质高分子能够在玻璃、硅以及聚合物等基片上通过层与层之间的组装形成多层超薄膜，如图 1 所示[2]。这种高分子侧基或侧链上的正、负电荷之间的相互吸引被称作静电相互作用，并用作层层自组装的驱动力，在早期的层层自组装多层超薄膜制备过程中发挥了重要作用，人们寻找或合成带不同电荷的高分子等构筑基元并使其通过静电相互作用来形成自组装体系[3~5]。最近，张希院士等通过将单电荷的化学物质与带相反电荷的聚电解质先静电复合再与另外的构筑基元进行交替组装的非常规制备方法，将人们认为不能够进行层层组装的单电荷等物质通过静电作用等驱动力镶嵌到多层膜中，从而为实现这些体系新的结构和功能带来可能[6~8]。

可以通过静电相互作用形成超分子多层膜的物质目前有很多，如有寡电荷的有机染料分子，各种结构的聚电解质，尺寸为纳米和微米的有机颗粒和无机颗粒，生物大分子，如酶、蛋白质、DNA 和有些细菌等。这些物质的一个共同的特点是：它们的分子链或官能团上有类似于羧酸根（$-COO^-$）或氨基（$-NH_3^+$）这样的能够在水溶液中离解为正离子、负离子的基团，这些正、负离子在水溶液中可以形成强的静电相互作用，从而推动自组装的进行。本章将这些本身带有可离解为正、负离子官能团物质所形成的静电称为化学静电，以区别于另一类将着重介绍的静电相互作用。

除了本身带有可离解基团的化学物质通过正、负电荷形成的化学静电外，在日常生活中我们还发现另外的一些静电现象，如冬天我们的手或皮肤接触金属门

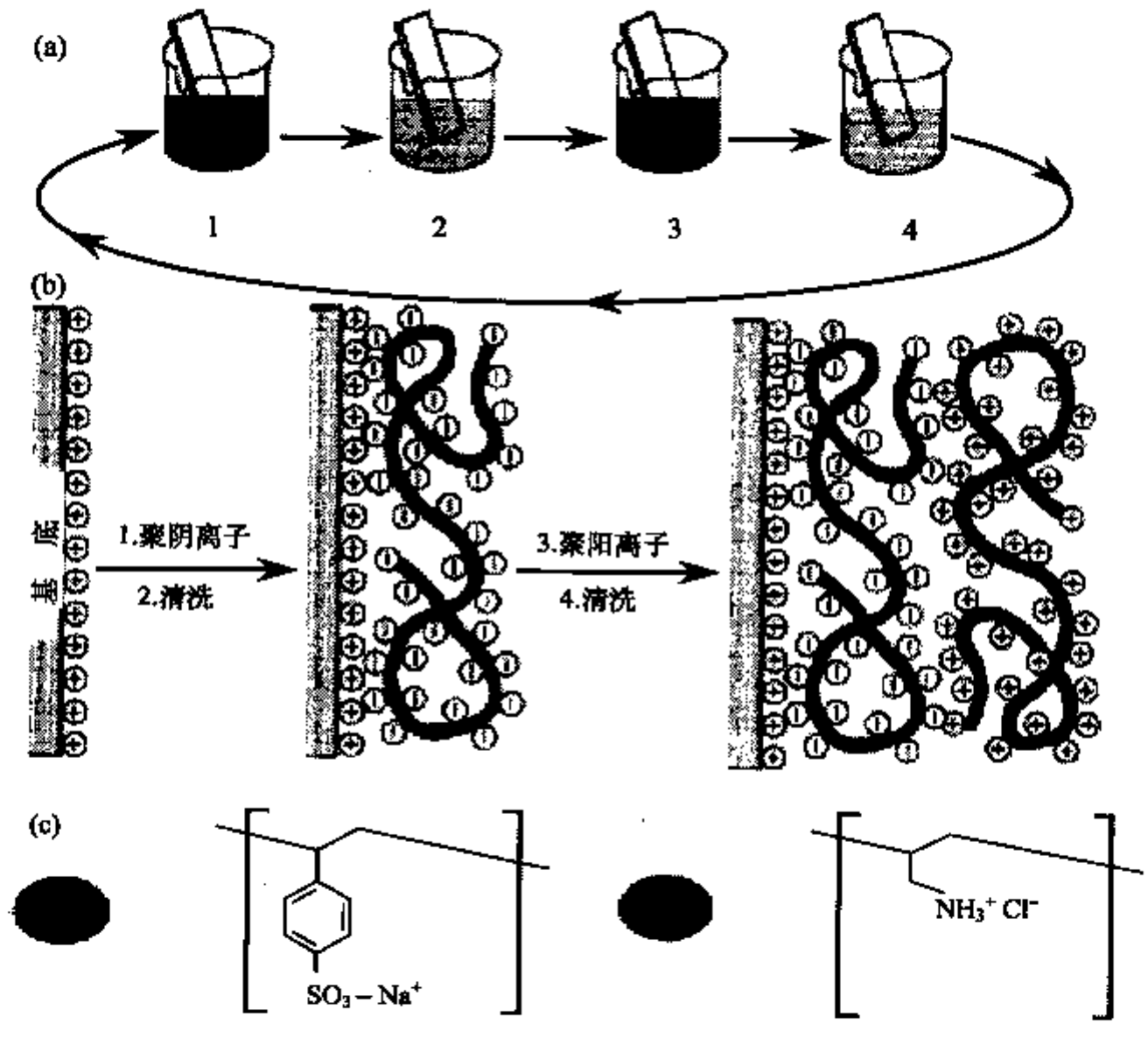


图 1 层层自组装法制备聚电解质多层膜示意图[2]

把手时被静电击中刺痛，夜晚穿、脱丝绸或化纤衣服时由于静电发出的火花或亮光，复印机所采用的利用静电将碳粉印刷到纸张或胶片上形成文字的图案，以及利用静电作用得到话筒和高级音响设备。这些物质本身或许没有羧酸根（$-COO^-$）或氨基（$-NH_3^+$）这样的可解离基团，并且它无须水或其他溶液作为工作介质，只是通过摩擦等物理方法，使它们之间产生或得到了静电，我们这里统称它们为物理静电。

与国内外研究化学静电的热闹场景形成鲜明对比的是，目前对于物理静电的研究还没有唤起广大化学工作者尤其是高分子化学工作者的兴趣，本章意欲通过介绍国外几个研究组在物理静电方面所进行的前沿研究，来引起我国高分子化学和材料学研究者的关注，并推动我国在该领域的贡献。

对于物理静电，首先有一个经典的领域值得我们关注，就是驻极（电）体的概念。所谓驻极（电）体是指那些能够长期储存空间电荷和偶极电荷的电介质材料，即从时间跨度上来看，它们的电荷衰减时间常数比驻极体形成的周期长得多。早在 1839 年，Faraday 就提出了“电介质”的概念，指出当外电场减小为

零后，电解质中依然保持一定的剩余电矩。1892 年，Heaviside 定义经过电场处理后的电介质为驻极体（electret）。1919 年，Eguchi 将用天然蜡、树脂和牛黄的共混体通过热极化研制成世界上第一块人工驻极体。1928 年，Selenyi 将电子束或离子束注入电介质使之极化，由此发展成粉末静电记录并导致 20 世纪 40 年代静电复印技术的发展和完善。驻极体最重要的应用之一是 1962 年由 Sessler 和 West 在美国贝尔实验室研制出的第一个聚合物薄膜驻极体话筒，该话筒已于 1968 年由日本索尼公司投放市场。与驻极体相关的其他应用还包括各种压电传感器、热释电检测器、开关器件、空气过滤器等[9,10]。

通俗地用一句话来概括，驻极体就是能够储存物理静电的物质，包括无机驻极体（如陶瓷）、有机驻极体（如石蜡）以及聚合物驻极体（如 PMMA）等。

高分子材料在驻极体领域有着很多独特的性质，如有着疏水特性的聚烯烃、含氟高分子材料具有长期的电荷储存能力，即使是在高湿的环境下，沉积电荷也能显示很长的寿命。以聚偏氟乙烯（PVDF）及其共聚物为代表的一类高分子材料由于其所具有的强压电特性，被认为在压力传感器件等方面有实际应用，并由此引起了人们对压电、铁电以及热释电聚合物驻极体材料的关注。

针对不同的材料，形成驻极体的常规方法主要有充电和极化等方法，如电晕放电、气隙击穿，或者在强电场下使偶极子有序排列等。随着科学技术的极大进步，最近几年人们又发明了一些非常规的形成储存物理静电的驻极体的方法，并进而得到驻极体的一些新的应用。其中，以哈佛大学化学系 George Whitesides 教授、哈佛大学应用物理系 Zhigang Suo 教授、普林斯顿大学化工系 Ilhan A. Aksay 教授以及美国西北大学化学系 Bartosz Grzybowski 教授等课题组的工作最具有特色和代表性。

1. 新方法一：利用软刻蚀方法制备精细图案化的物理静电

2001 年，哈佛大学化学系 Whitesides 教授等[11]将聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）溶液旋涂在硅片上制成 100nm 厚的驻极体薄膜，然后在一个有着亚微米精细图案的聚二甲基硅氧烷（PDMS）印章上镀一层 20～50nm 厚的金属薄膜，制备出具有导电性的软刻蚀印章，并与 PMMA 驻极体薄膜相接触，在镀金薄膜与硅片连接成闭合电路后，施加 10～30V 直流电压 20～60s，实现了 PMMA 薄膜的选择性极化，得到有亚微米图案的静电荷阵列（图 2）。该静电阵列可以是正电荷，也可以是负电荷，图案的形状和分辨率直接由 PDMS 印章来决定。利用该静电荷阵列吸附亚微米的氧化铁或碳粉颗粒，能够得到比当今静电复印高 1000 余倍的分辨率。

正如我们在初中课程中所学过的那样，用毛皮摩擦过的橡胶棒或丝绸摩擦过

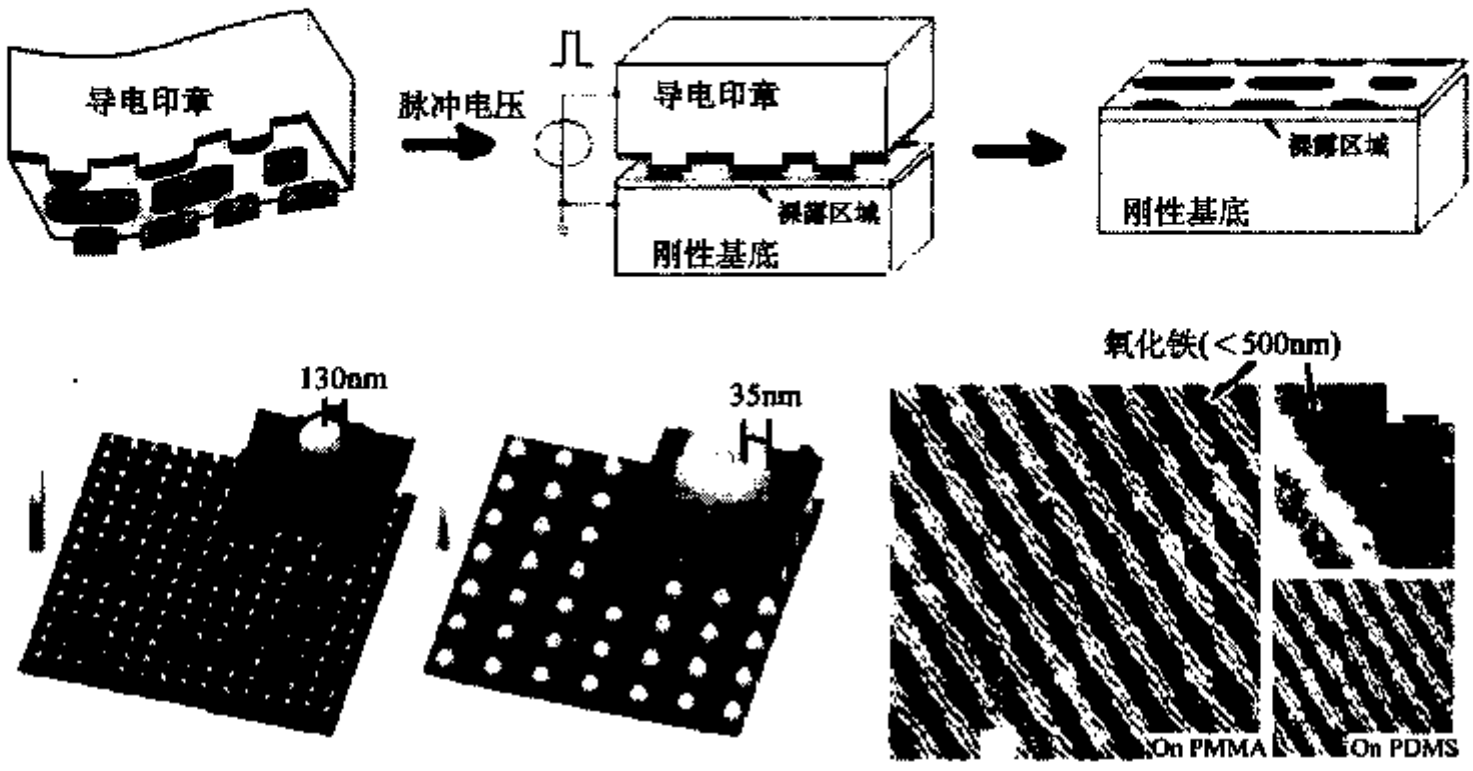


图 2 软刻蚀方法制备亚微米及纳米尺度静电图案

上图：制备超精细静电图案的示意图；下图：静电模式原子力显微镜（KFM）法得到的亚微米以及纳米尺度静电图案以及二氧化铁颗粒在微米尺度静电图案上的有序排列

的玻璃棒，其产生的静电能够将碎纸屑吸起。受这种现象的启发，利用现代科技发展所得到的先进仪器和设备，人们目前能够用多种方法制备超精细的静电图案，并将其应用到微/纳米电子以及生物学等相关领域。

Mesquida 等[12]利用原子力显微镜在二氧化硅表面注入微米尺度的静电荷，如图 3 所示，然后浸入到蛋白质溶液中，吸附一种活性物质，然后又在相邻位置重新注入静电荷，并浸入到另一种蛋白质溶液中进行吸附，循环往复，从而得到多种蛋白质的图案，这种方法对于制备类似的生物芯片具有借鉴意义。

Naujoks 等[13]在聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）薄膜上利用导电原子力显微

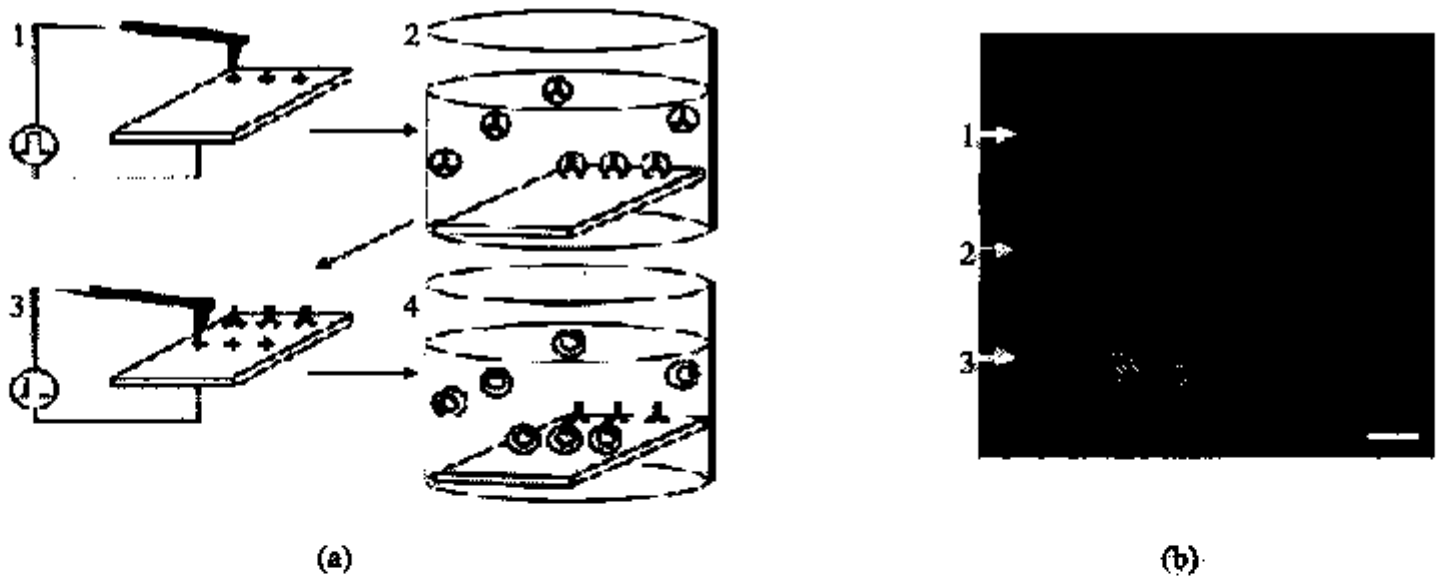


图 3 通过 AFM 针尖在 SiO_2 表面注入静电荷（a）以及静电在溶液中吸附的蛋白质荧光显微镜图（b）

镜方法注入纳米尺度的静电荷，如图 4 所示，并利用静电在溶液中吸附起碳纳米管和 C_{60} 等物质，进而制备出高灵敏度的微电子器件。

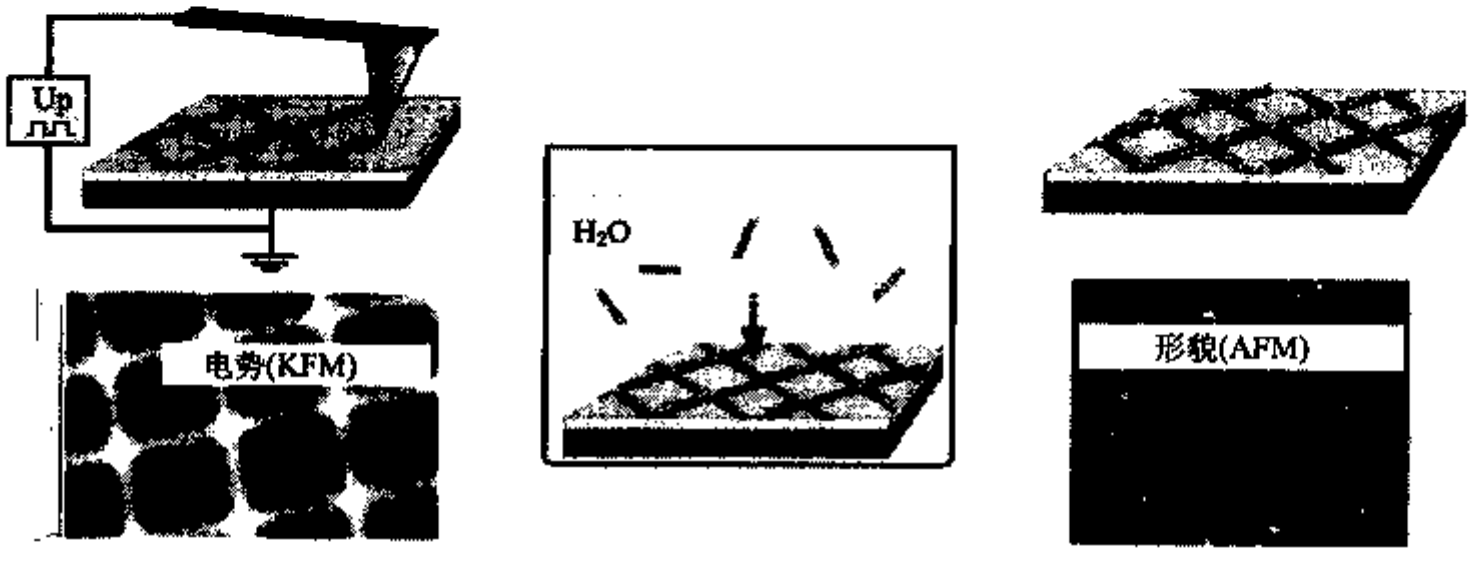


图 4　通过 AFM 针尖在 PMMA 薄膜表面注入静电荷（a）以及静电在溶液中吸附碳纳米管和 C_{60} 等的示意图（b）和 AFM 图（c）

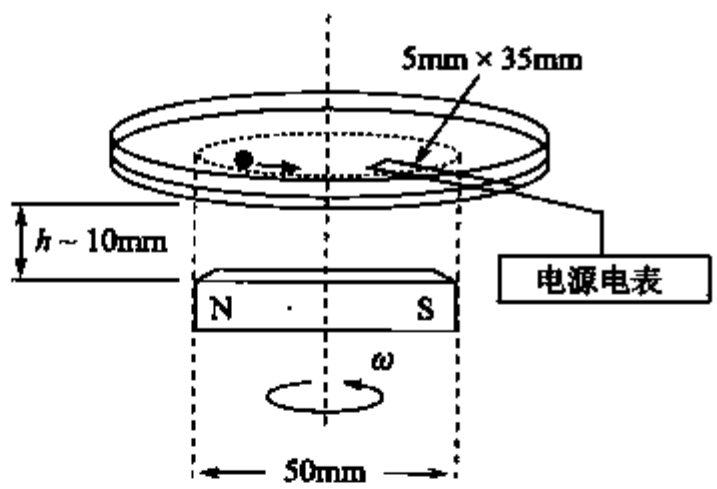
2. 新方法二：摩擦起电法衡量不同聚合物的储电能力

两种不同的物体相互摩擦可以起电，甚至干燥的空气与衣物摩擦也易起电。摩擦起的电在能导电的物体上可迅速流动传失，而在不导电的绝缘体，如化纤、毛织物等物体上就静止不动形成静电，并聚集起来，当其达到一定的电压时就会产生放电现象，发出响声和火花。静电吸附的大量尘埃中含有多种病毒、细菌与有害物质，对人体健康有危害。这些日常生活中的现象对于我们普通人来说可能只是生活常识，告诫我们平时应该注意预防静电。但在科学家尤其是有心的化学家眼中，这些现象却成为研究的灵感，从而推动着新领域的诞生和发展。

Grzybowski 等[14]设计出一个如图 5 所示的装置。在直径为 3in① 的聚苯乙烯托盘上涂覆不同的聚合物薄膜，如聚丙烯酸（PAA）、聚四氟乙烯（PTFE）、聚氯乙烯（PVC）、聚乙酸乙烯酯（PVAc）等，然后在聚合物薄膜上放置一个铁磁性的钢珠，钢珠下方 1mm 左右放置一个金属电极并与电源电表相连。在磁控马达作用下，钢珠在聚合物薄膜上滚动并摩擦产生静电，钢珠上的静电荷与金属电极形成电容且其电量相等、符号相反，因此可由与金属电极相连的电源电表读出滚动摩擦所产生的静电电量。根据钢珠在不同聚合物薄膜上摩擦产生电量的不同，可以从一个侧面衡量聚合物储电能力的强弱，同时还可以判别不同聚合物摩擦起电时产生电荷的类别，如聚苯乙烯（PS）容易带负电，而聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）更容易带上正电等。

① 1in=2.54cm，下同。

Grzybowski 与 Whitesides 等[15]在研究了不同聚合物体系储存静电能力的强弱以及对正、负电荷的亲疏后，他们选择了几对倾向于产生不同类静电荷的聚合物材料，将这些不同的聚合物材料制成直径在 1.5mm 左右的小球，然后利用计算机控制使它们在镀有金属的托盘上振动，通过摩擦起电，这些小球带上不同类的静电，如特氟龙（聚四氟乙烯）小球带上负电，而尼龙 66 带上正电，如图 6 所示。通过控制不同的振动时间以及选择不同的材料，他们制备出厘米尺度的小球组装体，并可以形成不同晶格的二维有序结构。

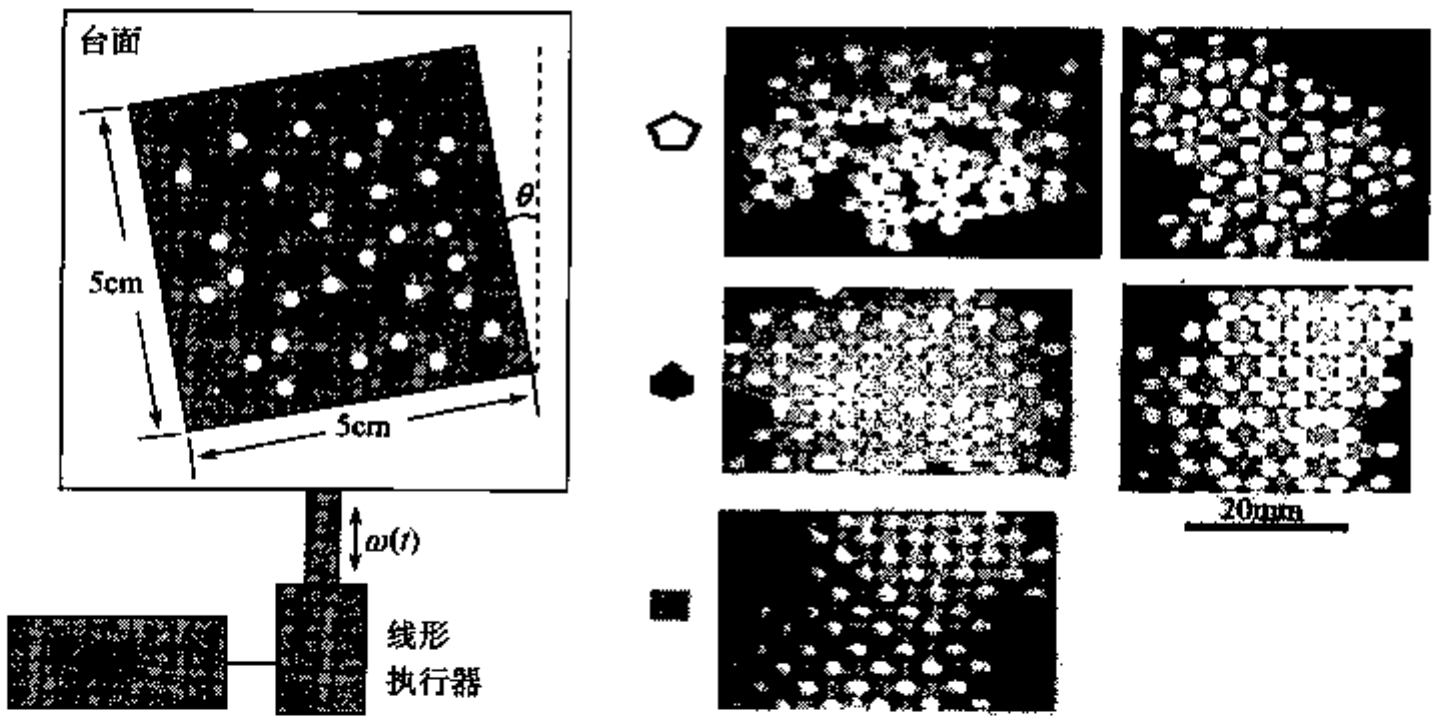


PS	皮氏培养皿	+9.9
PTFE	薄膜	+6.7
PAA	涂布(aq.)	+4.0
Pyrex	皮氏培养皿	+4.0
PVC	薄膜	+3.5
$PCONH_2$	涂布(aq.)	+3.3
Mylar	薄膜	+2.4
PCH_2NH_2	涂布(aq.)	0.0
Lexan	薄膜	–0.4
PE	涂布(tol)	–0.7
Nylon–6,6	薄膜	–3.5
PHMA	涂布(tol)	–4.2
PMMA	涂布(tol)	–8.2
PMA	涂布(tol)	–8.8
PVA	涂布(aq.)	–10.5
PVAC	涂布(CH_2Cl_2)	–12.0

(a) (b)

图 5 摩擦起电装置示意图（a）以及根据此装置得到的不同聚合物在镀金钢珠滚动摩擦后得到的静电荷种类和电量（b）

（b）图中最右列数字的单位为 10^{-11}C



(a) (b)

图 6 不同聚合物材料制成的小球在金膜上滚动摩擦生电的示意图（a）和自组装成不同晶格的显微镜图片（b）

3. 新方法三：接触起电法构建超分子自组装体系

用带电体去接触不带电体，有一部分电荷就从带电体上跑到不带电体上，并使后者变成带电体。这种能使物体带电的方法叫做接触起电。用接触起电的方法使物体带电，如果电荷停留在接触过的部分，又不显著地向其他部分进行传递，这种物体叫做绝缘体。能把所得的电荷迅速传递到其他物体上的叫做导电体，简称导体。介于导体和绝缘体之间的叫做半导体。这是高中物理课本上对接触起电的描述，以及对导体、半导体和绝缘体的定性分类。物理学家是通过研究宏观体系得到以上结论的，化学家们则通过研究微观体系，在微米尺度上实现了接触起电并将该现象应用于超分子组装体的构筑上。

Whitesides 等[16]将直径为 5～200μm 的交联聚苯乙烯小球溶胀到含有有机盐的有机溶剂中，干燥后这些微球表面带有可移动的钠正离子或氯负离子，当这些带正离子的交联聚苯乙烯微球与其他不带电的物质，如铝箔相接触时，微球表面的离子部分转移到铝箔上，从而使聚苯乙烯微球带净电荷（net charge）。将直径不同的带有异种净电荷的聚苯乙烯微球混合在一起，它们便形成了如图 7 所示的超分子组装体系。与其他超分子结构有所不同的是，该体系是在空气中而不是溶

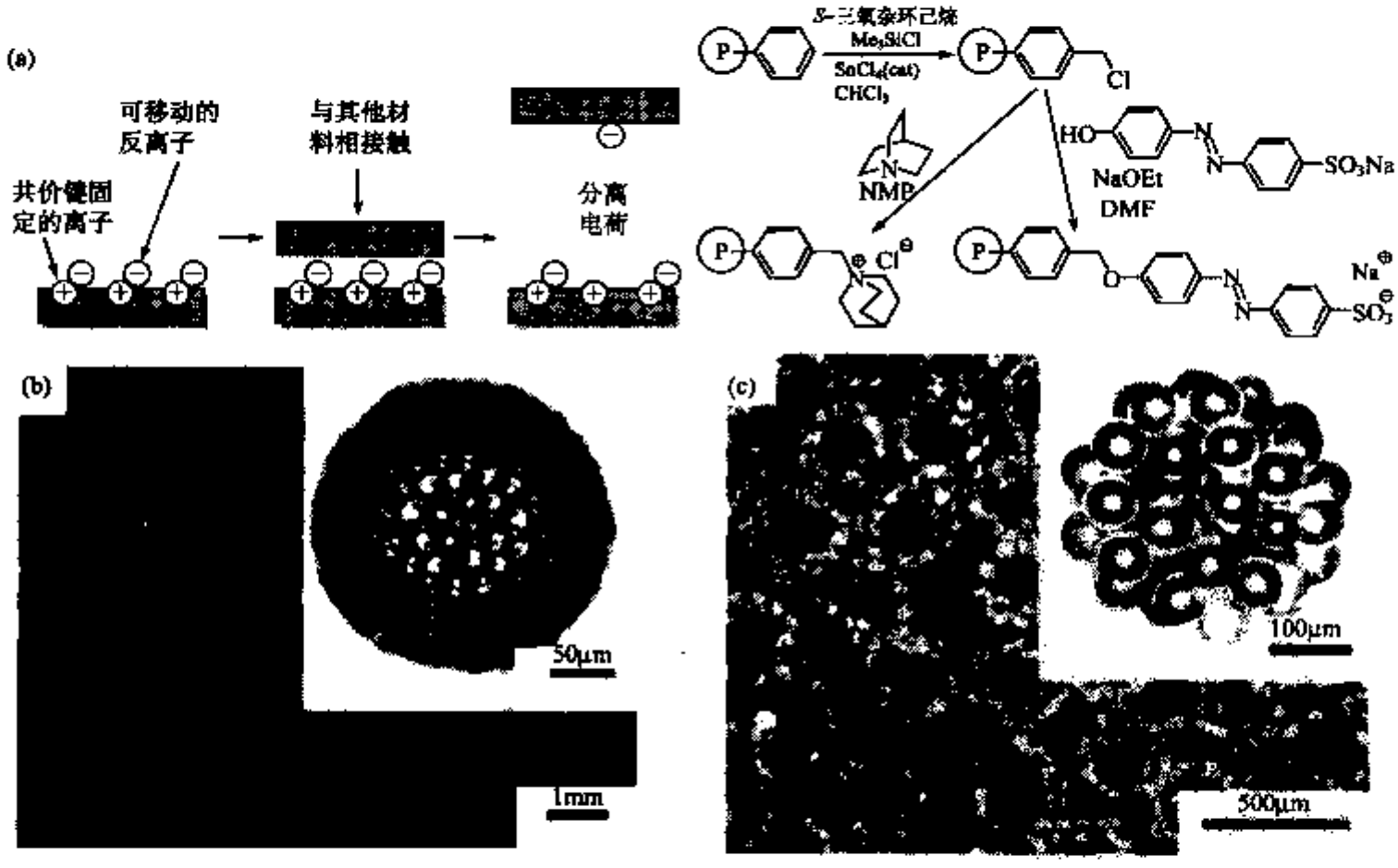


图 7　接触起电法制备具有净电荷的聚合物微球的示意图及反应式（a）；交联聚苯乙烯微球在不同有机盐的有机溶剂中溶胀的示意图（b）；带不同净电荷的交联聚苯乙烯微球的组装光学显微镜图片（c）

液中完成组装的。

4. 新方法四：刻蚀诱导静电自组装法制备聚合物精细图案

Chou 等[17]在硅片上旋涂一层高分子薄膜，如 PMMA，然后将一个具有微米尺度的模板与该高分子薄膜相靠近，薄膜与模板的间隙控制在 10μm 左右（图 8）。将整个系统加热到聚合物的玻璃化转变温度以上并静置一段时间以后，发现聚合物薄膜自组装形成与模板对应的精细图案。通过模拟计算，他们认为这种现象是由于模板与聚合物表面形成极性相反的静电荷并进而诱导自组装而成，虽然这种机理的解释尚未被大多数人所接受，但这些固相静电自组装方面的尝试仍然值得我们关注。

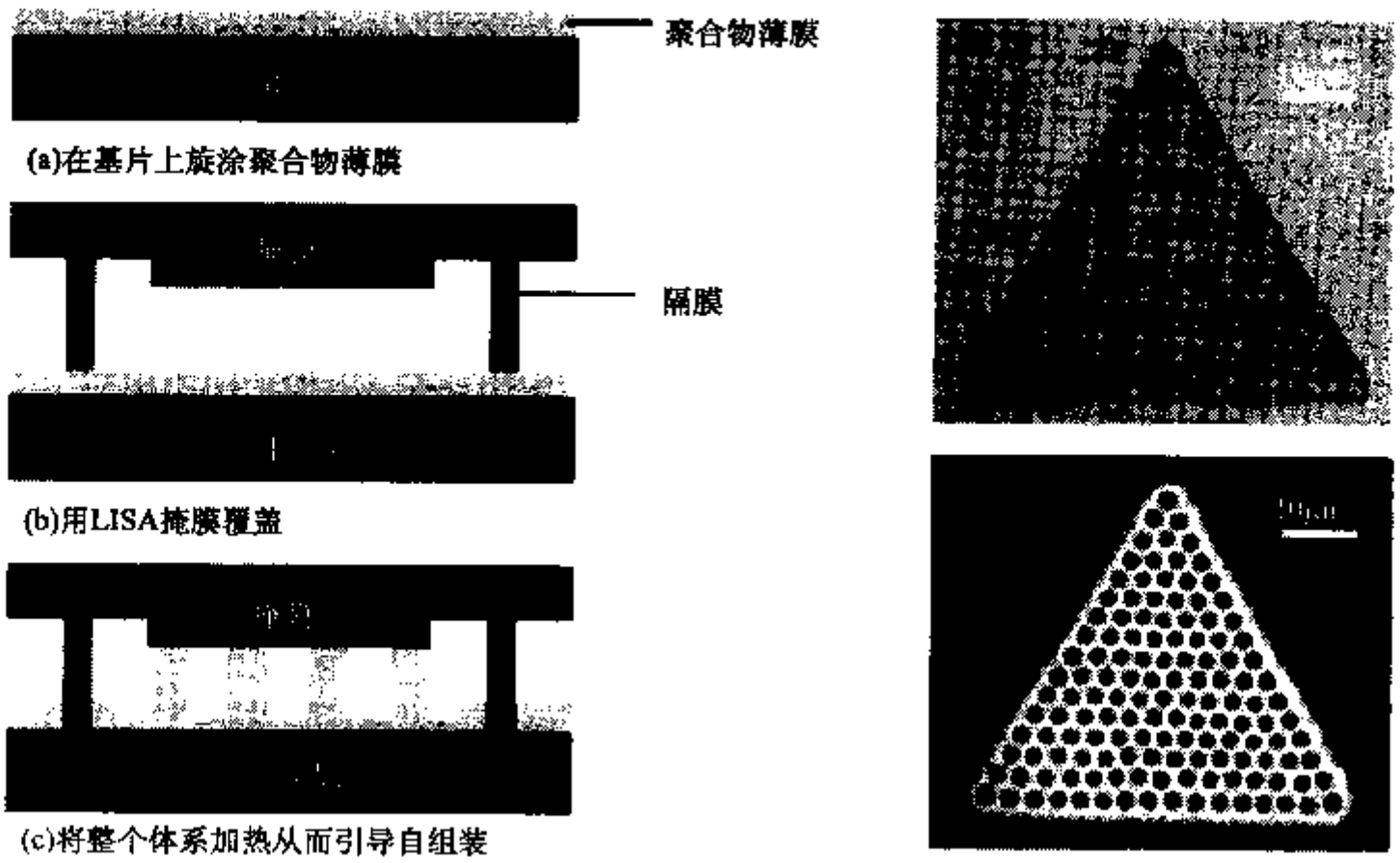


图 8 刻蚀诱导静电自组装法制备聚合物精细图案的示意图（左图）以及诱导组装发生前、后的聚合物形貌的光学显微镜图片（右图）

以上简单介绍的有关物理静电的这些题材主要是与我们高分子材料相关的内容，选取范围也偏重于哈佛大学 Whitesides 课题组的一些研究工作，确有以偏概全之嫌，但通过对以上这些发表于高水平科学杂志上的研究工作的简单介绍，希望能够引起我们对于非溶液体系静电组装的关注。此外，哈佛大学应用物理系的 Zhigang Suo 教授在静电诱导自组装的模拟和计算方面、普林斯顿大学化工系的 Ilhan A. Aksay 教授在陶瓷材料的静电存储与组装等领域也都做出了很突出

的贡献，有兴趣的读者可以查阅他们最近发表的论文。

静电这个概念对于物理学家和化学工作者来说有两种截然不同的理解。对于化学家尤其是高分子化学或材料领域的专家来说，让某种聚合物带上静电，最有效的方法是从分子结构入手，利用磺化、羧酸化或氨基化等手段，使该聚合物的侧链或侧基乃至链端基带上可解离的基团，于是在溶液中，该聚合物便有了“静电”。将这些有异种静电荷的聚合物溶液混合在一起，由于静电复合使之沉淀形成固体聚电解质，从而在燃料电池等领域有着广泛的应用；如果将这些有异种静电荷的聚合物从溶液中交替沉积在玻璃、硅片、微球或聚合物等基片上，便组装形成了层层自组装多层膜，构成新的超分子体系或超分子聚合物。对于物理学家来说，让某种物质带上静电，可以通过电晕放电等注入载流子的工艺使其带上空间电荷，也可以对电介质施加强电场使物质体内偶极子发生取向（极化）从而带上偶极电荷，这些带静电荷的物质被物理学家称为驻极体，它们是一类非常重要的材料，无论是在民用还是军用方面，都有着广泛的需求和应用。当今，驻极体的研究和器件的开发还有待加强，尤其是它如何与迅猛发展的现代化学、物理和生物技术相结合，寻找传统的驻极体材料与现代科学技术前沿的交叉点，是人们面临的新挑战。

化学静电和物理静电这种对于静电的分类是本章作者不太成熟的想法，在国内外并没有相关的理论依据和文献报道，因此该想法很可能是不恰当甚至是错误的。在张希院士对超分子化学领域尤其是交替组装方法的倡导下，本章作者曾经在国内从事过很长一段时间的层层自组装超薄膜的制备工作，并一直认为静电就应该只有一种形式：能够在溶液中形成正、负离子的基团才能够形成静电相互作用。在接触到驻极体这个物理学上很经典的概念以后，尤其是发现国外有些研究组能够在固相和气相利用静电进行超分子组装的研究工作后深受启发，原来静电还可以通过物理方法得到，并且静电的相互作用更强、更可控！通过将静电分为化学静电和物理静电，以及对物理静电有关最新研究进展的简单介绍，希望我们从事化学研究的人员，尤其是目前我们国内人数众多的从事静电自组装研究的工作者，能够关注这个领域，并通过我们的研究工作，将化学静电和物理静电有机地结合起来，在超分子科学领域作出更大的贡献！

参 考 文 献

[1] 沈家骢等．超分子层状结构：组装与功能．北京：科学出版社，2003

[2] Decher G. Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites. Science, 1997, 277: 1232～1237

[3] 邹勃，张丽，吴立新，迟力峰，张希．界面分子组装于表面图案化．科学通报，2001，46 (6)：441～443

[4] 吴涛，张希．自组装超薄膜：从纳米层状构筑到功能组装．高等学校化学学报，2001，22 (6)：1057～

1065

[5] 张希，沈家骢．超分子科学：认识物质世界的新层面．科学通报，2003，48 (14)：1477，1478

[6] 张希．聚合物多层膜的表面分子工程．高分子学报，2007，10：905～912

[7] Chen H，Zeng G H，Wang Z Q，Zhang X，Peng M L，Wu L Z，Tung C H. To combine precursor assembly and layer-by-layer deposition for incorporation of single-charged species：Nanocontainers with charge-selectivity and nanoreactors. Chem Mater，2005，17：6679～6685

[8] Chen H，Zeng G H，Wang Z Q，Zhang X. To construct "ion traps" for enhancing the permselectivity and permeability of polyelectrolyte multilayer films. Macromolecules，2007，40：653～660

[9] 夏钟福．驻极体．北京：科学出版社，2001

[10] Sessler G M. Electrets. New York，1987

[11] Jacobs H O，Whitesides G M. Submicrometer patterning of charge in thin-film electrets. Science，2001，291：1763～1766

[12] Blanco E M，Nesbitt S A，Horton M A，Mesquida P. A multiprotein microarray on silicon dioxide fabricated by using electric-droplet lithography. Adv. Mater.，2007，19：2469～2473

[13] Seemann L，Stemmer A，Naujoks N. Local surface charges direct the deposition of carbon nanotubes and fullerenes into nanoscale patterns. Nano Lett.，2007，7 (10)：3007～3012

[14] Wiles J A，Grzybowski B A，Winkleman A，Whitesides G M. A tool for studying contact electrification in systems comprising metals and insulating polymers. Anal. Chem.，2003，75：4859～4867

[15] Grzybowski B A，Winkleman A，Wiles J A，Brumer Y，Whitesides G M. Electrostatic self-assembly of macroscopic crystals using contact electrification. Nature Materials，2003，2：241～245

[16] McCarty L S，Winkleman A，Whitesides G M. Electrostatic self-Assembly of polystyrene microspheres by using chemically directed contact electrification. Angew. Chem. Int. Ed. 2007，46，206～209

[17] Deshpande P，Sun X Y，Chou S Y. Observation of dynamic behavior of lithographically induced self-assembly of supramolecular periodic pillar arrays in a homopolymer film. Applied physics letters，2001，79 (11)：1688～1690

自组装胶体晶体与微/纳米有序结构的构筑

孙志强　张俊虎　杨　柏

（吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室　长春　130023）

1. 引　　言

直径为亚微米、尺寸单分散的无机或聚合物胶体微球在重力[1~3]、静电力[4~6]或毛细力[7~10]的作用下可以自组装形成二维或三维的有序排列，这些有序排列的微球聚集体通常被称为胶体晶体或合成蛋白石。胶体晶体是一类非常有用的高级材料，它们特有的光学衍射和光禁带性质[11,12]，使其成为制造新一代光波导、光转化器、光子晶体、生物和化学传感器以及高密度存储器等[13~19]光电器件的基础材料；它们还是一些基本现象的理想研究模型，可以用于结晶溶解、相转变等过程的机理研究[20~22]；此外，它们还可以作为蒸镀和活性离子刻蚀等技术的掩板，用来制备微/纳米有序结构的阵列[23~26]。正因为胶体晶体具有如此广泛的应用前景，才使其制备与应用的研究在交叉学科中一直备受瞩目。

2. 自组装胶体晶体的制备

介观自组装通常被用来描述物体（如蛋白质分子、DNA、胶体微粒等）在不同驱动力的作用下形成有序组装或密堆积结构的过程[27]。在介观自组装结构的构筑过程中，主要的驱动力一般包括重力[3]、毛细力[28,29]、剪切力[30]、熵[31]、磁场[32,33]以及电动力[34~36]等。基于这些相互作用，人们建立了许多有效的胶体晶体制备方法，下面我们将选取几种比较常用的方法加以介绍。

2.1　重力等外场作用下的沉积技术制备胶体晶体

利用重力场作用下的沉积过程实现胶体微球三维有序排列是制备胶体晶体最简单的方法之一[3]。然而，该方法在本质上却包含了重力场下的沉淀、扩散和结晶等相对复杂的过程。控制胶体晶体形成的关键是调节胶体微球的尺寸、密度以及沉积速率等因素。一般情况下，只要胶体微球的尺寸和密度足够大，就能在重力作用下形成胶体晶体。单分散二氧化硅（SiO_2）微球因其密度较高而常用重力

沉积法进行组装。在重力场作用下的沉积过程要足够慢，胶体微球才会沉积出来，并且完成从无序到有序的相转变，最终形成胶体晶体。因此，利用重力沉积方法制备胶体晶体的周期较长，通常需要数周乃至数月才能完成。当胶体微球尺寸较小或密度与分散剂接近时，体系会出现分散与沉积的平衡态，从而导致形成胶体晶体更为困难或所用时间更长。电泳沉积[34,35]是在电场作用下通过调节电场强度，使带电荷的微球在电极上形成稳定的二维或三维胶体晶体。目前，电泳沉积已经被应用于 SiO_2、聚合物以及金属等微球胶体晶体的制备。此外，在磁场的作用下，人们还可以控制磁性胶体微球自组装形成胶体晶体[32,33]。

2.2 物理限制法制备胶体晶体

Xia 等利用物理限制方法制备了高质量的胶体晶体，并且用模板法实现了对胶体晶体表面结构的控制，其方法的主要过程如图 1 所示[13,37,38]。通常在超声条件下，胶体微球的乳液被注入一个液样池中，该池由两片玻璃基底和在基底之间用光刻胶制得的框架模板构成，框架的边缘有通道可以使溶剂流出而限制微球通过。在外界大气压和超声的共同作用下，胶体微球将形成立方面心密堆积（fcc）的胶体晶体。这种方法的过程相对较快，适用的胶体微球尺寸、材料以及形状范围较宽，制得的胶体晶体表面形貌和层数可控，因此受到人们的广泛关注。

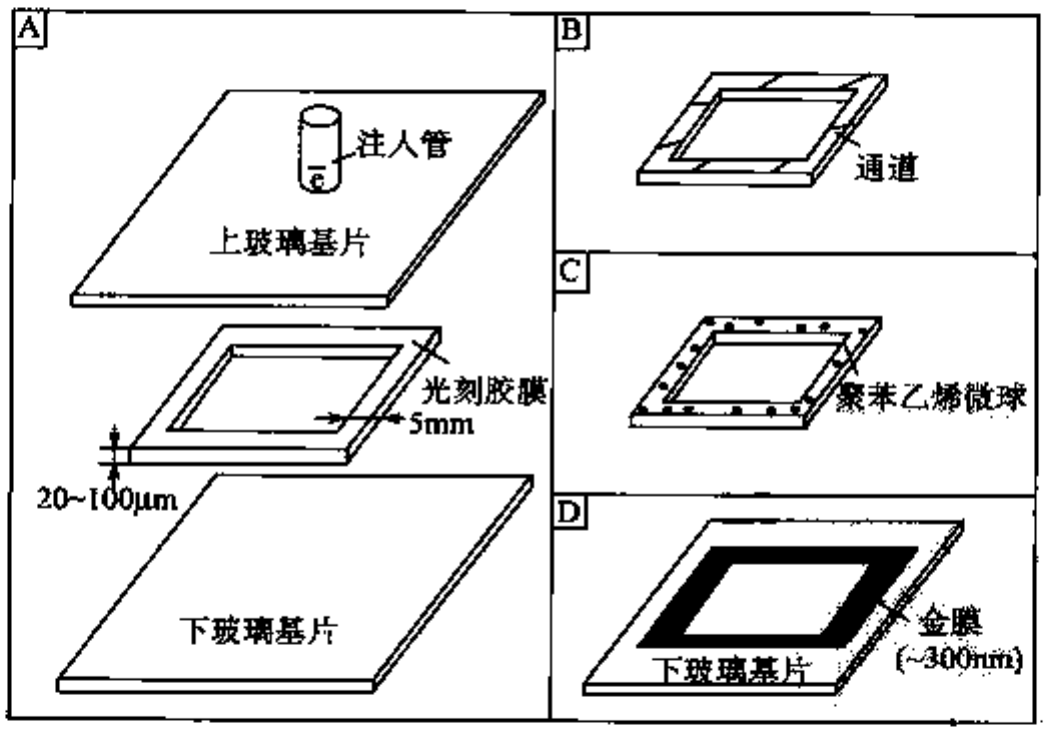


图 1 物理限制法制备胶体晶体的示意图[13]

2.3 基于毛细作用及垂直沉积技术制备胶体晶体

毛细作用和溶剂挥发的对流作用在当前胶体晶体的制备和研究中占有重要地位。Nagayama 等利用毛细力和对流自组织的方法制备了二维和三维胶体晶体[29]，同时还对二维胶体晶体的形成过程进行了观测。Whitesides 等研究了毛细力在胶体微球自组装过程中的作用，并在毛细管中制备了不同结构形态的胶体晶体（毛细管微模塑法，MIMIC)[39~41]。

当前应用较为广泛的胶体晶体制备方法是垂直沉积法，如图 2 所示[28,42]。该方法基于溶剂挥发和毛细作用使胶体微球形成胶体晶体。这种方法制备的胶体晶体的膜厚可以通过微球的浓度和膜形成的速度来加以调控。通常，采用该方法制备的胶体晶体的（111）晶面与基底平行，晶体大小可以延伸到厘米尺寸。总之，垂直沉积法是一种制备高质量、均匀、大面积胶体晶体的有效方法。同时，它还可以衍生出一系列胶体晶体的构筑方法，如可以利用图案化基底来制备具有复杂结构的胶体晶体[43]，也可以用梯度温度实现对胶体晶体的完美控制，甚至可以实现多层复合胶体晶体的制备等。

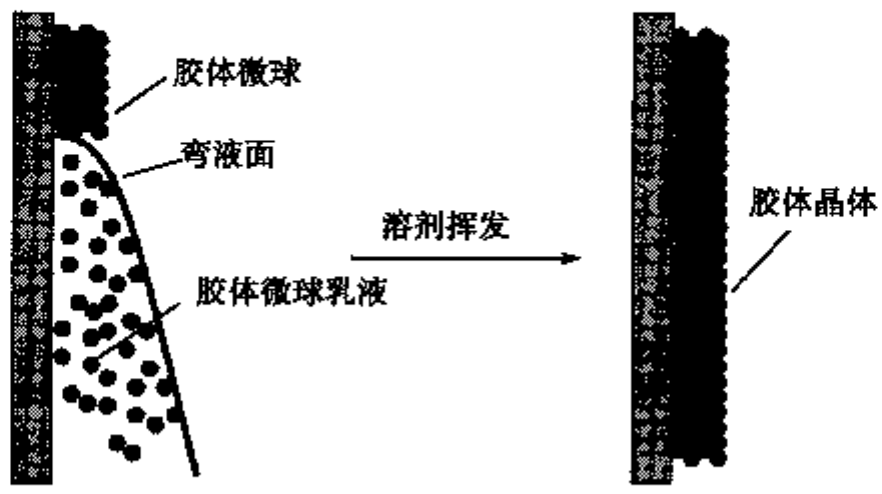


图 2 垂直沉积法制备胶体晶体的过程示意图

2.4 基于静电作用制备胶体晶体

最新研究表明，带负电的 DNA 和带正电的脂类混合后，基于库仑引力作用可以得到高度有序的自组装结构。基于相同的原理，用库仑引力使带电的胶体微球与带相反电荷的表面活性离子相互作用，也可以得到有序的胶体晶体。这种基于静电作用[44, 45]制备胶体晶体的方法对于获得大面积的胶体晶体十分有效。然而，由于该方法对如温度、微球尺寸、微球表面电荷密度以及微球浓度等条件的要求非常严格，从而限制了它的应用。当然，在前面提到的各种方法中，静电力对于胶体晶体的形成也会起到一定的辅助作用，从而影响所得到的胶体晶体的结构与性能[46]。

2.5 双基片垂直沉积法

结合垂直沉积和 MIMIC 方法，我们研究小组发展了一种新的双基片垂直沉积法，在两个基片中间制备了稳定的、高质量的胶体晶体[47,48]。众所周知，通常情况下胶体晶体的机械稳定性较差，水或其他分散介质的进入以及外界压力的影响很容易破坏其有序结构。然而，双基片垂直沉积法制备的胶体晶体，因为有两个基片的限制和保护作用而具有很高的环境稳定性。

图 3 为双基片垂直沉积方法制备胶体晶体的示意图。首先把两个基片相互靠近并垂直插入胶体微球的分散乳液中。由于相互靠近的两个基片之间存在空隙，当基片的底部接触到微球乳液时，毛细力会将乳液吸入双基片之间。在一定的温度条件下，通过控制乳液中的分散介质从双基片顶部的挥发，微球便首先在双基片的顶部自组装形成有序结构。随着挥发过程的不断进行，乳液中的微球在毛细力和对流传输的共同作用下，不断地向顶部的结晶区迁移流动，使胶体晶体的形成过程从双基片的顶部慢慢向底部延伸。当乳液中的介质挥发完毕后，微球自组装过程同时完成，我们就可以得到高质量的胶体晶体［图 4 (a)］。

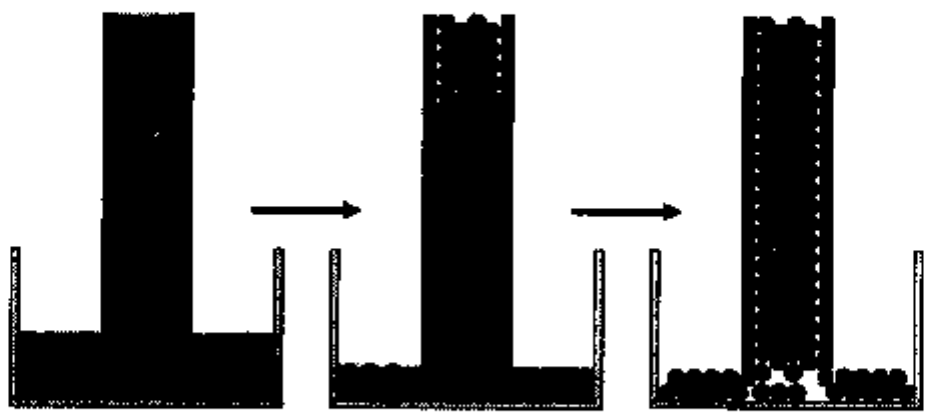


图 3 双基片垂直沉积方法制备胶体晶体的示意图[48]

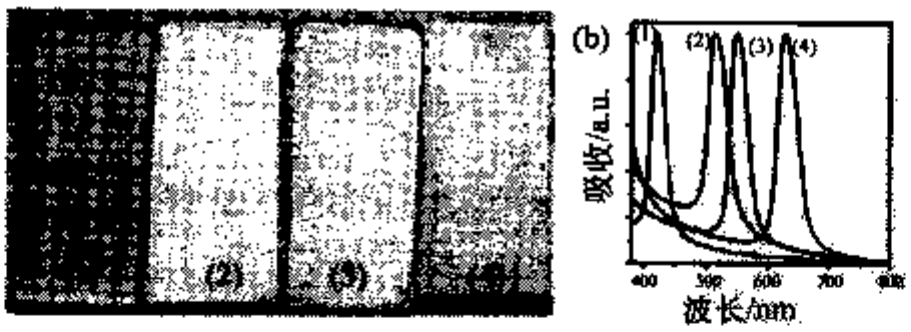


图 4 不同粒径胶体微球制备的胶体晶片 (a) 及其紫外-可见吸收光谱 (b)
(1) 190 nm; (2) 224 nm; (3) 246 nm; (4) 278 nm[48]

图 5 (a) 为利用双基片垂直沉积法得到的胶体晶体的断面 SEM 照片。从图 5 (a) 中我们可以看出，胶体晶体中微球呈 fcc 堆积结构[13]，而且 (111) 晶面

平行于基片表面［图 5（b）］。我们知道，三维胶体晶体的一个重要性质就是其有序结构能产生 Bragg 衍射而形成光禁带。通常，Bragg 衍射所产生的光禁带与胶体晶体的构筑基元密切相关。根据 Bragg 方程[46,49]可以得到光谱的峰值与其相应参数有如下关系：

$$m\lambda = 2(2/3)^{1/2}(n^2 - \sin^2\theta)^{1/2}D$$

式中，m 为 Bragg 衍射的级数，通常在研究胶体晶体的光学性质时取值为 1；λ 为 Bragg 衍射峰的峰位；n 为胶体晶体膜层的平均折射率；θ 为在测试过程中胶体晶体表面的法线与测试入射线的夹角；D 为胶体晶体构筑基元的尺寸，在我们的研究中通常指微球的直径。

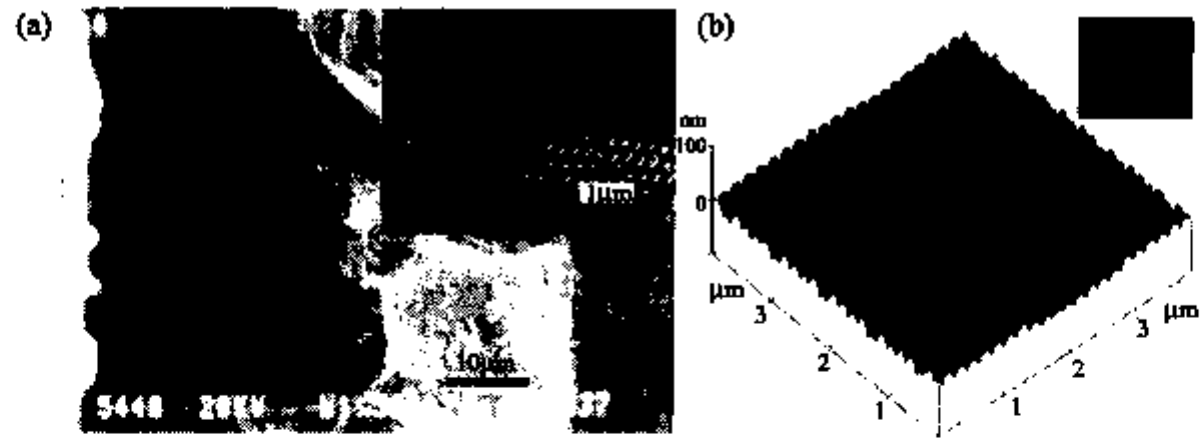


图 5　双基片垂直沉积法制备的胶体晶体的断面 SEM 照片（a）；（111）晶面的 AFM 照片（b）

我们利用不同直径的聚合物微球来制备胶体晶片，从图 4（a）中我们可以看到，不同尺寸的胶体微球制得的胶体晶体呈现不同的颜色，而相应的紫外-可见吸收光谱［图 4（b）］表明，当微球直径从 190～278 nm 变化时，紫外-可见吸收光谱中的峰位从 418 nm 增加到 629 nm。这不但与图 4（a）中所呈现的颜色相一致，而且与利用 Bragg 方程计算得到的结果相符合，从而证明了双基片垂直沉积法是制备高质量胶体晶体的有效方法。

3. 胶体晶体的图案化方法

前面我们介绍了几种制备胶体晶体的有效方法，利用这些方法可以得到大块、单一晶型的胶体晶体。然而，要实现胶体晶体的实际应用，在很大程度上还依赖于在其内部构造各种有序微结构。因此，许多研究小组都致力于胶体晶体图案化方法的研究。本节我们将介绍几种胶体晶体的图案化方法以及利用这些方法所得到的胶体晶体结构。

3.1 物理模板陷域法

物理模板陷域法通常是利用光刻或化学刻蚀等技术，首先在固体基底表面构造出有序的拓扑形貌，再以此图案化的表面为模板，将胶体微球缓慢沉积在特定的区域内，进而获得结构受控于基底形貌的胶体晶体[18,31]。该方法通过控制胶体微球的自组装过程来调控胶体晶体的晶格结构、尺寸和结晶取向，因此它也被称为“胶体晶体的外延生长”。结合自组装和软光刻技术，Ozin 等[43]发展了一种快速图案化胶体晶体的物理模板法。该方法首先在硅片表面构造 V 形沟槽，再把平整的 PDMS 模板和图案化的硅基底紧密接触，这就在 PDMS 模板和硅表面之间形成了微通道。将胶体微球的乳液滴在界面上，使微球在毛细力的作用下进入 V 形沟槽并形成具有特定厚度、面积、取向和晶格结构的胶体晶体，如图 6 所示。

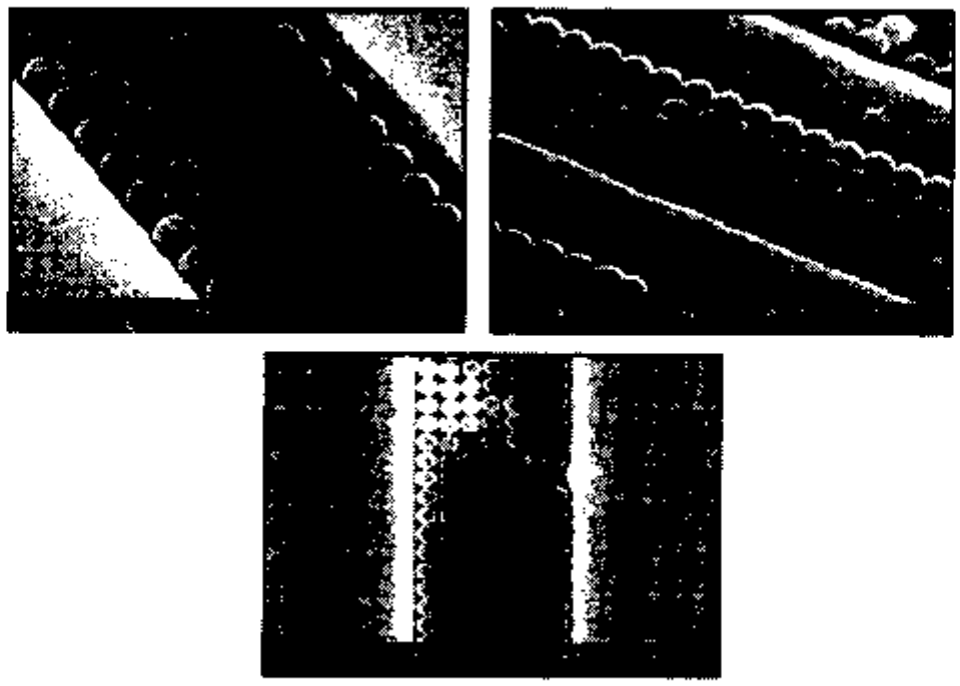


图 6 V 形沟槽内形成的具有特定晶格结构的胶体晶体 [43]

Xia 等[50]发展了一种制备图案化胶体晶体的“模板辅助自组装方法”。该方法首先构造出具有图案化微结构的基底，然后利用垂直沉积的方法，在毛细力、重力和静电力的协同作用下，使胶体微球选择性地沉积到具有特定形貌的区域，进而形成具有复杂结构的胶体晶体。这种方法的优点是可以构造出具有精确尺寸、形状和晶格结构的胶体晶体，如图 7 所示，同时其适用的范围也较宽，可应用于尺寸从 150 nm～1 μm 的胶体微球的自组装。

结合了微接触印刷、有机液体自组织和垂直沉积等技术，我们小组发展了一种在胶体晶体膜与固体基底之间构造有序空缺结构的简单方法[51]。如图 8 所示，利用微接触印刷技术首先在金基底表面构筑具有不同亲/疏水性的自组装单层膜，

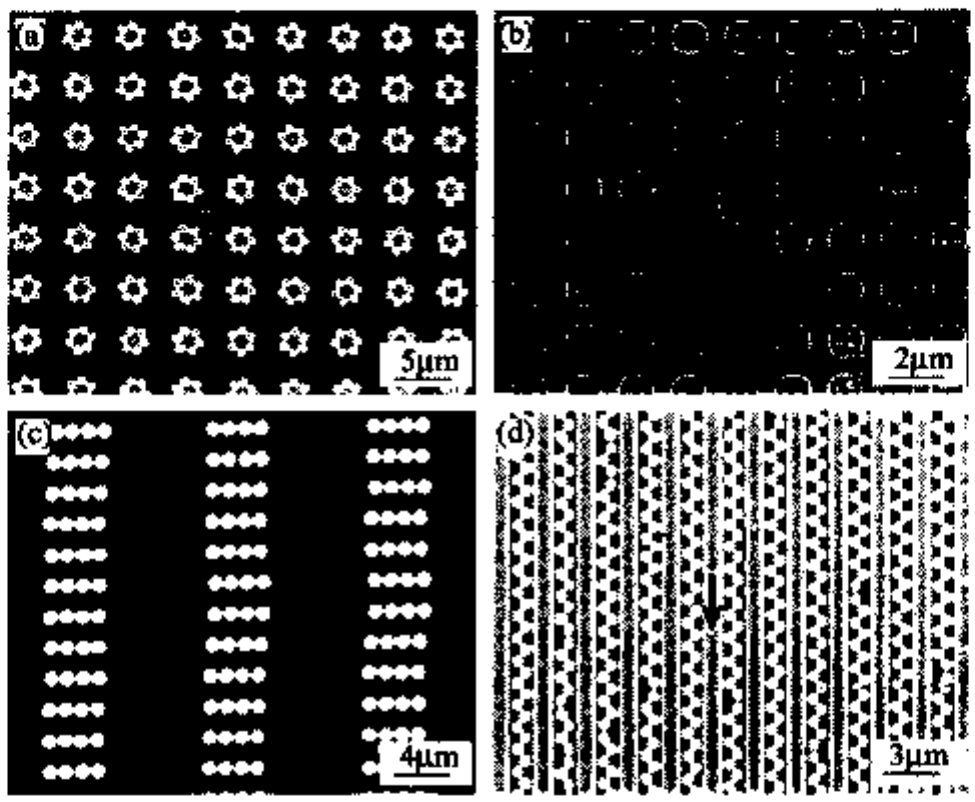


图 7 模板辅助自组装方法制备的多种结构的胶体晶体[50]

然后将图案化的金基底通过一层有机液膜插入胶体微球的水相乳液中。液体表面自由能的最小化将驱动有机液体在基底的疏水区域自组织形成小液滴，而不会润湿亲水区域。这就在基底上形成了有机液滴的自组织图案。这些自组织图案具有很好的稳定性，可以作为微球沉积的模板。胶体微球沉积完成后，有机液体可以从空隙挥发出去，最终在胶体晶体膜和金基底之间形成相应的空缺结构，如图 9 所示。通过调节乳液中胶体微球的浓度，可以控制晶体膜的厚度及其微结构。这些空心结构在光空穴和光波导领域具有潜在的应用。除了图 9 中给出的点状和线状空缺结构外，通过合理地设计有机液体模板的结构，我们还能得到具有更为复杂结构的胶体晶体。

3.2 化学模板陷域法

相对于物理模板陷域法，化学模板陷域法通常是利用静电作用[52,53]、外电场[34,54]及亲/疏水作用[55]来控制胶体微球在固体基底表面的选择性沉积和吸附。Hammond 等[56]利用静电相互作用，通过调节基底表面聚电解质图案的面积和修饰了相反电荷的胶体微球的尺寸来控制胶体微球的吸附，实现了单个胶体微球和胶体微球团簇的长程二维有序排列，如图 10（a）所示。由于聚电解质与微球之间的静电作用，用该方法构造的胶体微球排列非常稳定。他们还利用静电相互作用在图案化的聚电解质表面上引入了两种不同的胶体微球，如图 10（b）所示[57]。首先，带负电荷的微球通过静电相互作用沉积在相应的聚正电解质层的表面。接着，第二种微球通过氢键的相互作用或疏水作用被吸附在中性的单层膜区域。

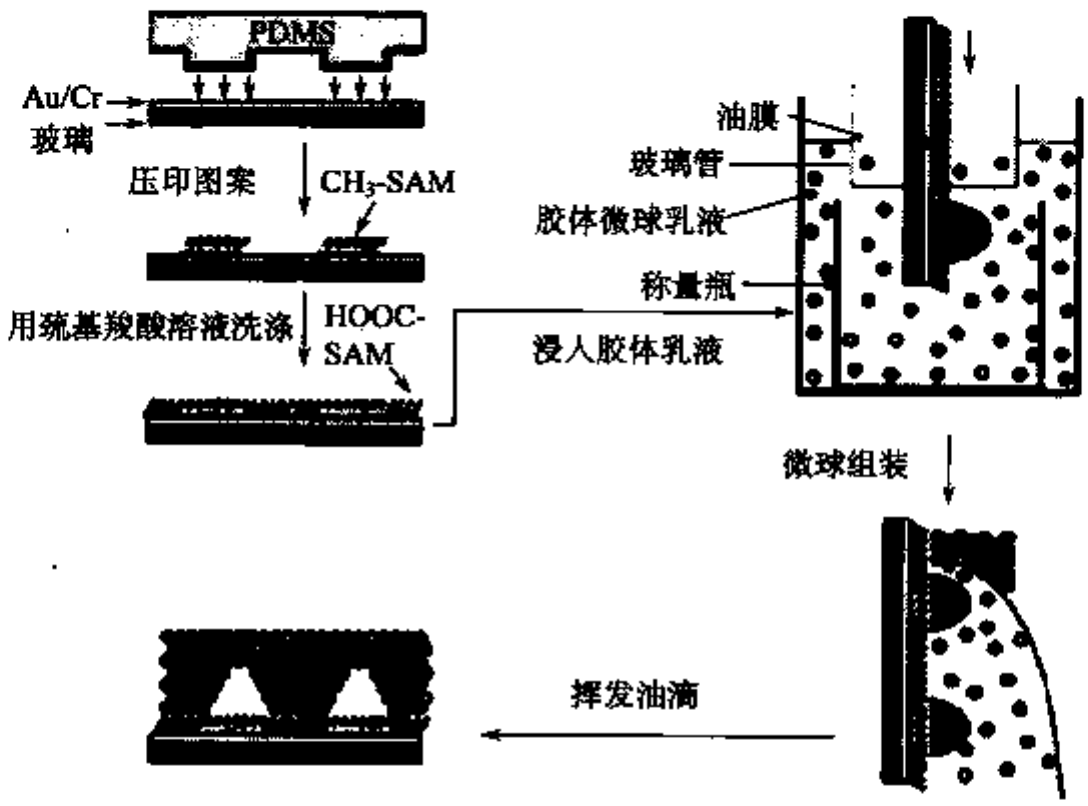


图 8　构造微观有序空缺结构过程的示意图[51]

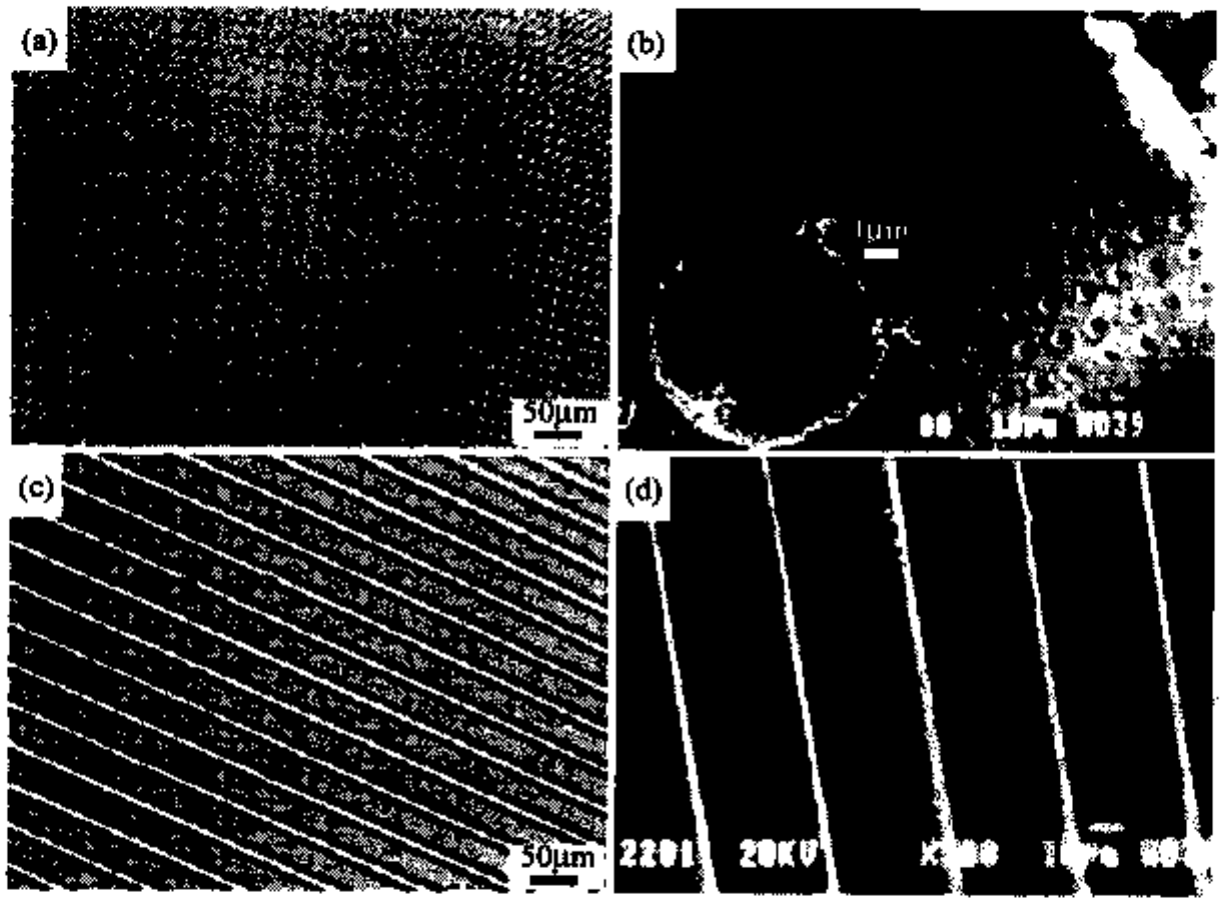


图 9　以有机液体为模板制备的具有不同空缺结构的胶体晶体[51]

(a) 点状、(c) 条带状有机液滴模板阵列的光学显微镜照片；(b) 和 (d) 分别为基于 (a)、(c) 所示模板获得的胶体晶体 SEM 照片

利用基底表面不同的亲/疏水性质来诱导胶体微球选择性沉积，Jonas 等[58]

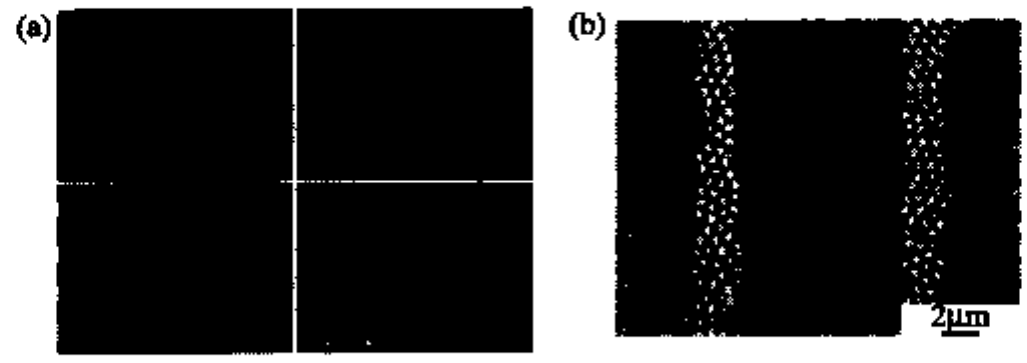


图 10 图案化的二维胶体晶体的显微镜照片 (a)[56]；
两种不同胶体微球的二维阵列的显微镜照片 (b)[57]

制备了高质量的图案化胶体晶体。他们首先在基底表面构造百微米级的亲水性条带，将此基底缓慢浸入微球乳液中然后将其提起，使胶体微球选择性沉积在亲水区域。该方法利用二维图案化基底诱导生成了高度有序的三维胶体晶体，克服了一些用化学法制得的胶体晶体有序度不高的缺点，可应用于直径从百纳米到几微米的微球组装。

3.3 揭起软光刻法

利用揭起软光刻技术 (lift-up soft lithography)，我们研究小组建立了一种对胶体晶体进行图案化的新方法[59]。如图 11 所示，我们将图案化的 PDMS 模板与沉积得到的胶体晶体紧密接触，高温加热一段时间后揭起，就可以有选择地将单层胶体微球从胶体晶体膜层转移到 PDMS 凸起表面，而在基底上留下具有图案化微结构的胶体晶体 [图 12 (a)]。通过多次重复揭起，我们还可以获得具有复杂图案化结构的胶体晶体 [图 12 (b)]。

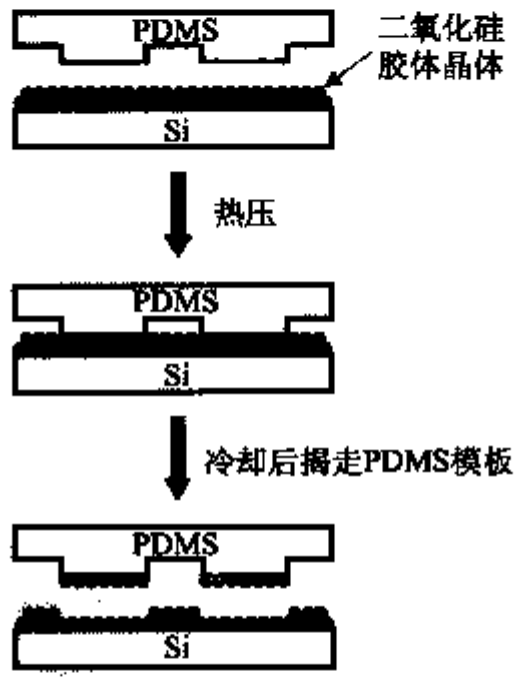


图 11 揭起软光刻技术制备
图案化胶体晶体的示意图[59]

除了平突结构的 PDMS 模板以外，具有微米尺寸半球突起阵列的模板也可以用于我们的实验。通过调节压力可以控制二维胶体晶体在半球模板表面的分布，这些表面覆盖着胶体微球的微米级半球，在结构上与自然界中昆虫的复眼相似。图 12 中的 (c)、(d) 为我们利用该方法制备的仿蚊子复眼结构的 SEM 照片。这种人工复眼结构由六方紧密堆积、直径 22 μm 的 PDMS 半球突起构成，突起表面覆盖有 100 nm 的胶体微球单层膜以模仿蚊子复眼表面的乳突结构。由于微/纳米复合结构提高了表面的疏水性，我们制得的人

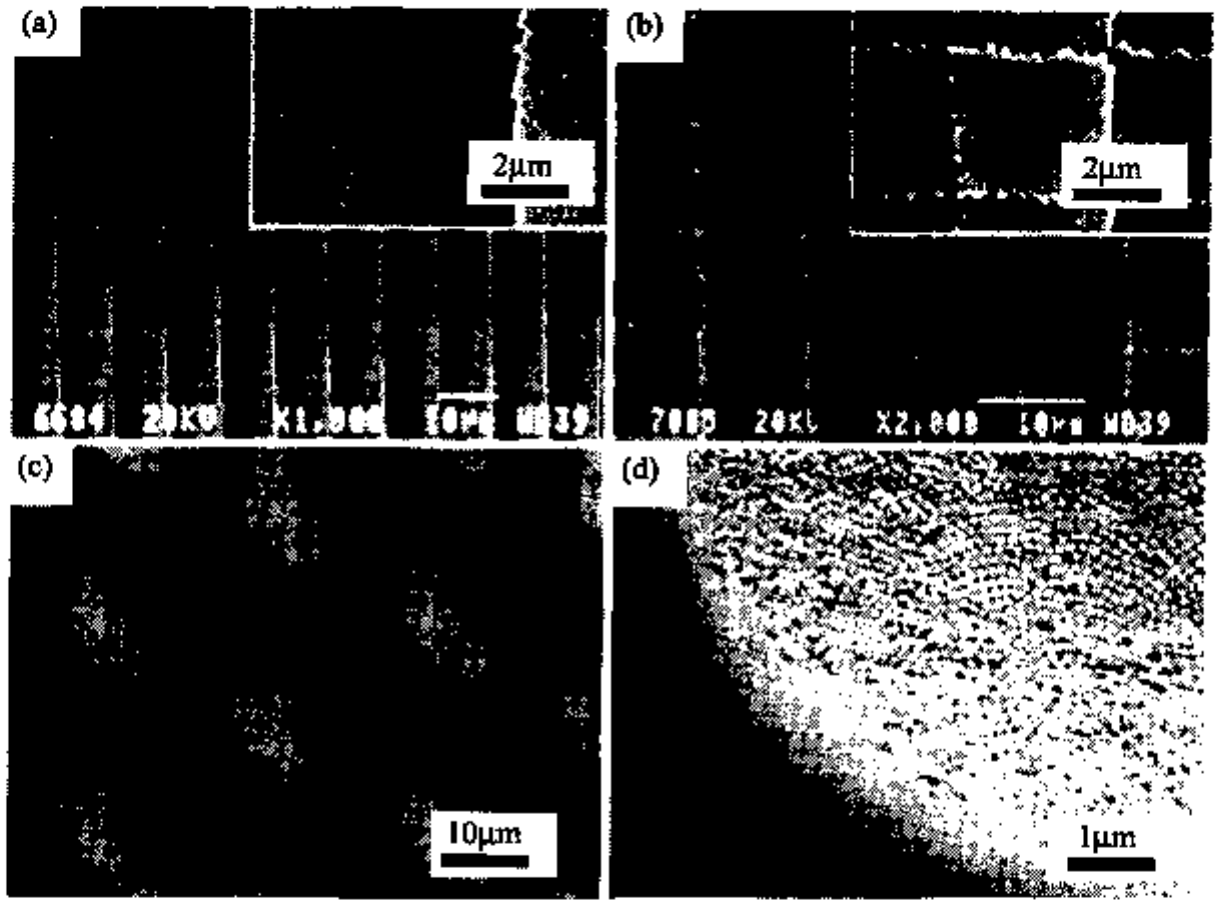


图 12 揭起软光刻技术制备的图案化胶体晶体的 SEM 照片 (a)、(b)[59]；人工仿蚊子复眼结构的 SEM 照片 (c)、(d)[60]

工复眼结构具有与蚊子复眼相近的防雾性能[60]，是仿生功能研究的理想模型。此外，这些结构还可以作为广视角光学设计中的一种模型体系[61,62]。

3.4 微接触印刷法

微接触印刷法（microcontact printing）已经被广泛应用于基底表面的修饰。有机小分子、蛋白质、聚合物以及纳米粒子等许多材料都可以通过该方法进行图案化。近年来，我们小组又建立了一种可以直接应用于胶体晶体图案化的微接触印刷技术[63]。利用前面介绍的揭起软光刻技术，可以将二维胶体晶体转移到 PDMS 模板表面，这为我们直接印刷胶体晶体提供了条件。我们以覆盖在 PDMS 模板表面的单层胶体微球为“墨水”，将图案化的二维胶体晶体印刷到涂有特定聚合物膜层的目标基底表面。在此过程中，聚合物膜层与胶体微球之间的相互作用要大于胶体微球与 PDMS 模板之间的相互作用，这是印刷转移得以实现的关键。该方法不仅可以在平面和曲面上印刷图案化的胶体晶体［图 13 (a)、(b)］，而且可以用来构造具有异质结构的胶体晶体［图 13 (c)、(d)］，即通过两次微接触印刷过程，将两种图案化的胶体晶体转移到同一个基底表面。这种方法为微接触印刷技术提供了一种新的“墨水”，同时也把该技术的应用范围拓展到基于胶体晶体的器件制作领域。

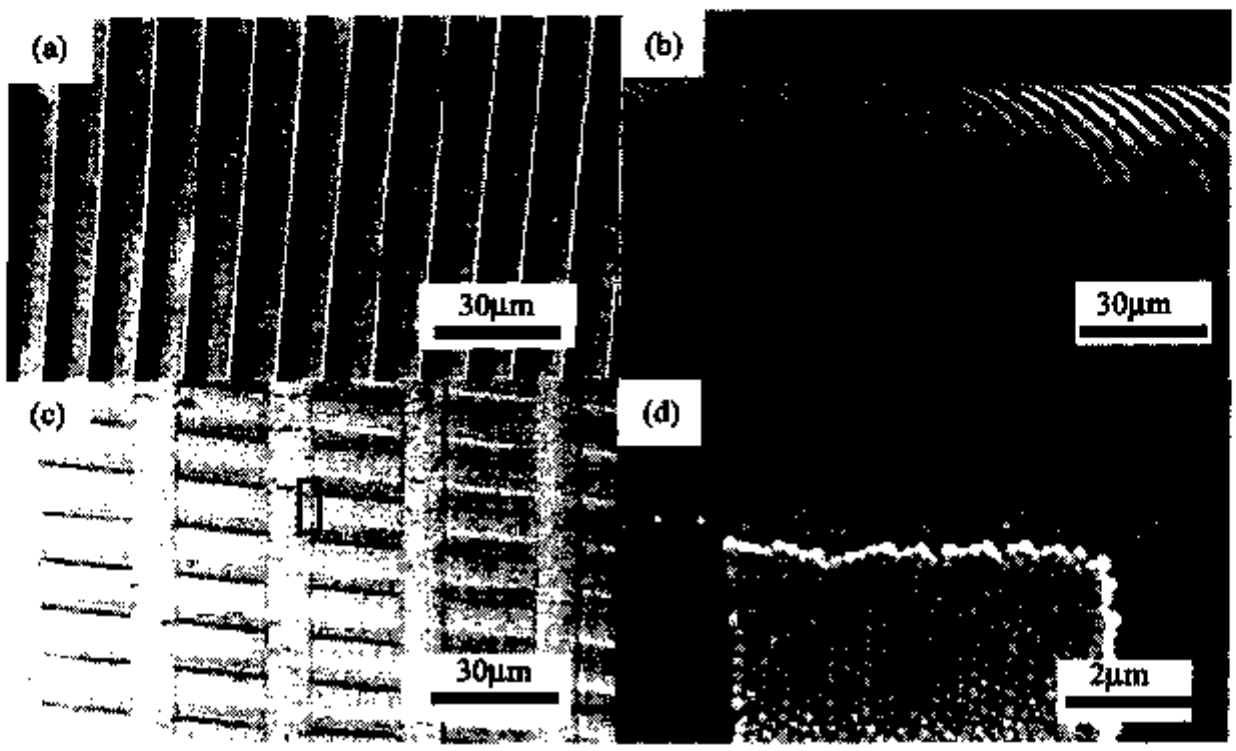


图 13 微接触印刷法制备的图案化胶体晶体[63]

4 一些具有特殊结构的胶体晶体的制备

4.1 具有可控缺陷结构的胶体晶体

在胶体晶体膜的内部可控地引入缺陷结构是实现胶体晶体器件化应用的关键，也是科学家们关注的热点。Sekiguchi 等[64]利用一定载气条件下的电子束刻蚀技术，在 CdS 胶体晶体内部实现了可控的点缺陷的构筑。Ozin 等[65]则把用 LBL 技术制备的聚电解质多层膜转印到胶体晶体表面，而后再在其上进一步沉积胶体微球，最终得到了内部具有面缺陷结构的胶体晶体。Zhao 等[66]结合了光刻和多次沉积的方法，制备了具有三维缺陷的胶体晶体。他们首先在沉积好的主体胶体晶体上旋涂一层光刻胶，然后光刻得到图案化结构；在图案化结构的凹槽部分沉积另一种客体胶体晶体；除去光刻胶之后，再沉积主体胶体晶体，最终就得到了内部具有三维缺陷结构的胶体晶体。

4.2 非紧密堆积的胶体晶体

胶体微球的非紧密排列结构在光学、光子学、传感技术和表面图案化等很多领域都有潜在的应用价值[37]，因而引起人们的广泛关注。Wang 等[67]用浸涂法（dip-coating）制备了水凝胶微球的二维有序排列。在干燥过程中，由于凝胶微球收缩进而制得了非紧密堆积的微球有序阵列。Ye 等[68]则通过等离子刻蚀紧密堆积的二维 PS 胶体晶体，获得了非紧密堆积的胶体微球阵列。采用高温中性粒

子束刻蚀技术，Yang 等[69]通过刻蚀密堆积的胶体晶体得到了非紧密堆积的三维胶体晶体，并且在构筑基元之间还保留有连接结构。

利用以上方法可以得到六方非紧密堆积的胶体晶体，却很难得到非六方的晶格结构。前面我们介绍的揭起软光刻技术可以将二维胶体晶体转移到 PDMS 模板的表面，近年来，我们利用 PDMS 的溶胀和机械形变性质，通过溶剂溶胀和机械拉伸的办法获得了非紧密堆积的、晶格结构可调的二维胶体晶体，并利用微接触印刷技术实现了此类结构的转移和固定[70]。PDMS 是一种各向同性的均质聚合物，它能够被均匀地溶胀和拉伸。将图 11 中黏有胶体微球的 PDMS 模板放进甲苯溶液中，随着 PDMS 的溶胀，其表面的二维胶体晶体就会由六方紧密堆积结构［图 14（a)］变成六方非紧密堆积结构［图 14（b)］。实验中，我们可以通过控制溶液中甲苯的含量来控制模板的溶胀程度，进而控制六方非紧密堆积结构的球间距。

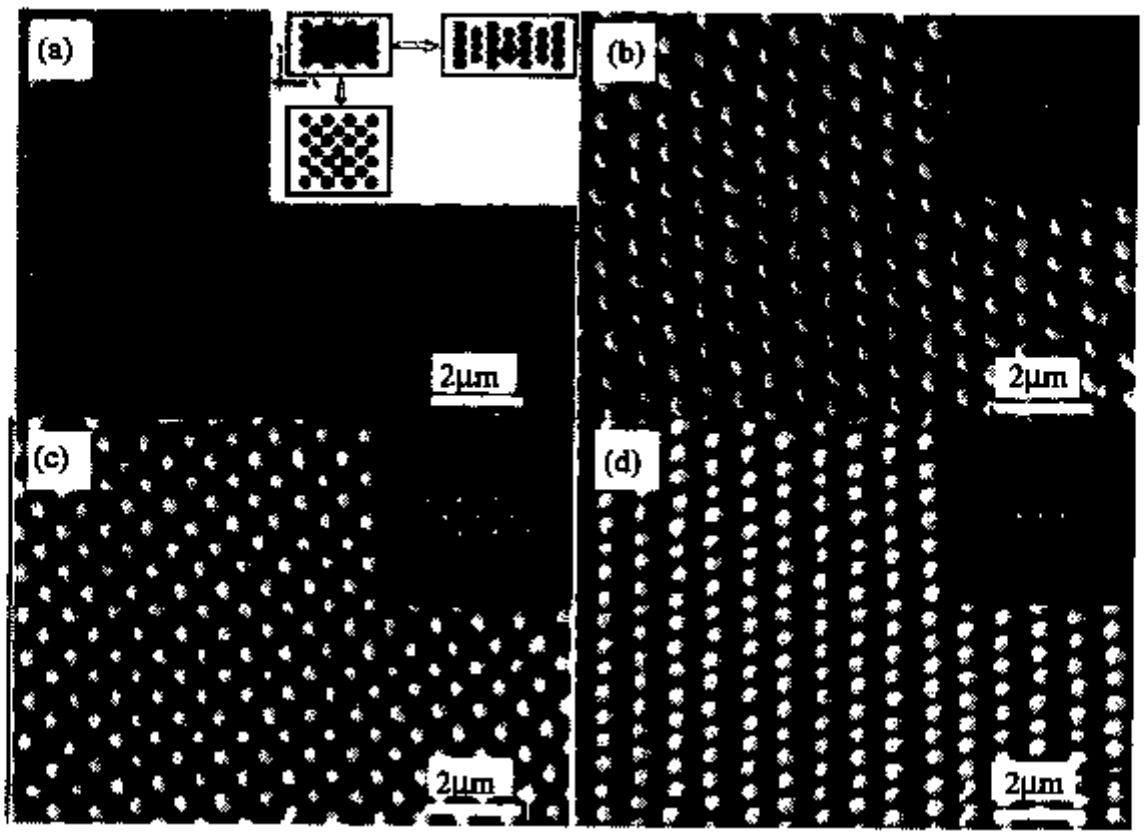


图 14 六方紧密堆积胶体晶体（a)；甲苯溶胀、转移得到的非紧密堆积的胶体晶体（b)；沿（a）中插图所示 x，y 方向拉伸得到的非紧密堆积的胶体晶体结构（c)、(d)[70]

为了获得非六方结构的胶体球排列，我们采用了拉伸的方法，如图 14（a）中的插图所示。取黏有胶体微球的 PDMS 模板，沿模板平面互相垂直的方向施加不同的力，使 PDMS 模板发生形变，而 PDMS 模板表面上的胶体微球的球间距就会与 PDMS 模板形变成正比。也就是说，若 PDMS 模板在某一方向上伸长一倍，那么球间距在此方向上也会增加一倍。因此，可以通过宏观调控 PDMS 被拉伸的程度来调节微观上胶体微球的排列方式。如图 14（c）所示，四方非紧密堆积的胶体微球排列是通过如下步骤制得的：取带有二维胶体晶体膜的 PDMS

模板，在保持 x 轴不变的同时，在 y 轴方向上进行拉伸，使 PDMS 模板在 y 轴方向上增加 0.66 倍，再将此 PDMS 模板在一定的压力下与涂有聚乙烯醇膜层的基底形成紧密接触，并于烘箱里加热一段时间，样品冷却后再把 PDMS 模板小心揭走，就得到了图 14（c）中所示的胶体微球阵列。图 14（d）则是在保持 y 轴不变的同时，在 x 轴方向上进行拉伸，使 PDMS 模板在 x 轴方向上增加 0.63 倍，经过转移后，就得到了呈列状排布的胶体微球阵列，而每一列上的胶体球彼此是紧密接触的。

4.3 非球形对称的胶体晶体的制备

由于胶体晶体在光子晶体领域中的应用，其制备及性质方面的研究越来越受到人们的关注。研究中人们发现，球形胶体微粒作为构筑基元制备的胶体晶体及其反向结构存在缺陷，很难实现完全光禁带的性质[71,72]。经理论研究证实，利用非球形对称的胶体微粒来构筑胶体晶体可以克服这种缺点[71,73,74]。基于这一理论，制备非球形对称的胶体晶体已经成为当前胶体晶体研究中的新热点。

20 世纪 90 年代，人们开始致力于非球形对称的胶体晶体的制备。科学家先是利用化学合成[75~79]和离子刻蚀[80]等方法制备出了多种形貌的非球形胶体微粒。然而，由于非球形微粒的各向异性，人们很难对它们进行组装。在这种情况下，Colvin 等采用在 T_g 温度以上拉伸具有反向胶体晶体结构的聚合物薄膜的方法，成功地制备出聚合物的椭圆形反向胶体晶体结构，并且利用它作为模板制备出了中空的氧化钛椭球的胶体晶体结构[81]。此后，人们开始着眼于对胶体晶体及其反向结构进行加工的方法制备非球形对称的胶体晶体，其中包括直接对球形胶体晶体进行离子刻蚀[82]、填充拉伸[83]以及模板加压溶胶凝胶法[84]等。然而，在现有的方法当中，除了离子刻蚀是直接对胶体晶体进行加工以外，其余方法都是间接获得非球形的胶体晶体，而且由于受方法的限制，离子刻蚀对于较厚的胶体晶体其效果不是很好。在 2.5 节中，我们介绍了双片垂直沉积法可以制备高质量的胶体晶体[47,48]。用该方法制备的胶体晶体具有很高的机械稳定性，利用这种稳定性，我们直接对聚合物胶体晶片进行热压，得到了非球形对称的胶体晶体[85]。实验中，我们在略低于胶体微球 T_g 的温度条件下，快速地热压胶体晶片，迫使胶体微球发生形变，如图 15 所示。较低的温度避免了胶体微球的相互黏连，而较大的压力迫使微球相互挤压发生形变。根据胶体晶体的 fcc 晶格结构，我们预测热压过后的胶体晶体将由图 15（d）所示的类斜方十二面体构成。

图 16 为热压前、后胶体晶体内部微球的形貌变化。我们可以看到，胶体晶体内部的微球发生了明显的形变，而且其变化趋势与我们预想的一致。由于在热压过程中胶体微球之间没有明显的黏连，所得的非球形对称的胶体晶体保持了良好的光禁带性质。

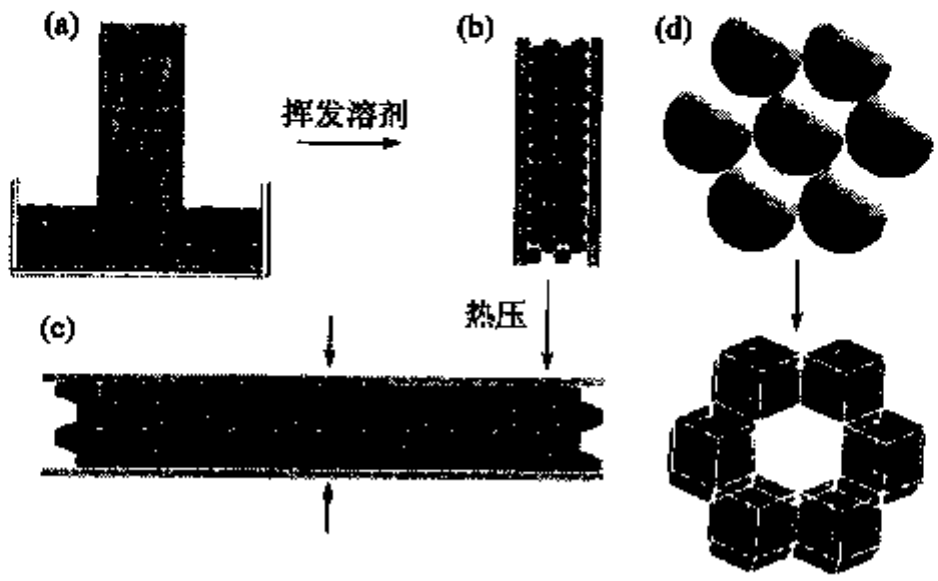


图 15 热压法制备非球形对称的胶体晶体的示意图

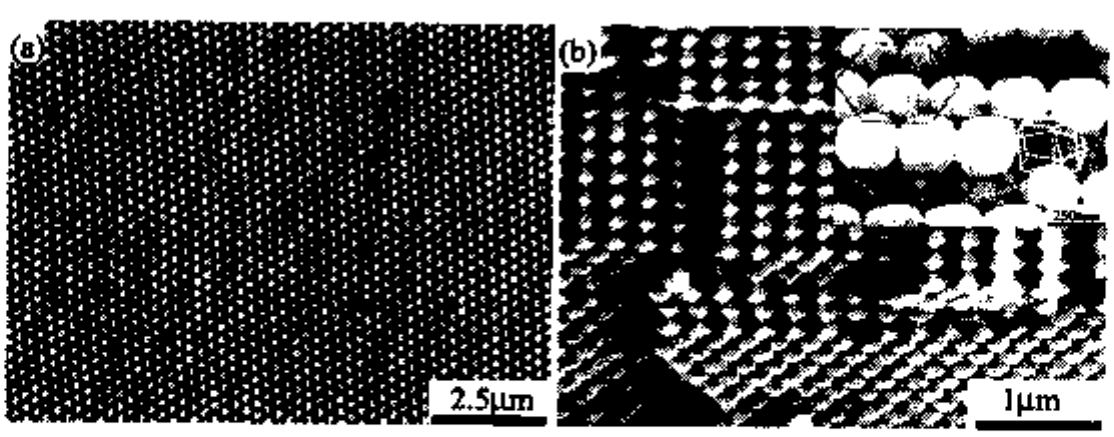


图 16 球形对称胶体晶体（a）和非球形对称胶体晶体（b）的 SEM 照片[85]

5. 胶体晶体模板法制备微/纳米有序微结构

近年来，三维胶体晶体已经成功地在构筑三维微观有序结构，特别是三维光带隙材料和多孔材料方面发挥了独特的模板和支架作用[85~90]。在三维有序微结构制备方面，胶体晶体通常被用作无机、有机以及复合填充材料的模板或支架，然后利用溶解或灼烧等方法除去胶体晶体模板，便可以获得具有重要应用前景的三维有序多孔结构。

此外，二维胶体晶体作为二维有序结构的制备模板，也越来越多地被人们应用于各种表面的图案化上。Duyne 等[23,24]发展了以自组装单层胶体微球为模板的表面图案化技术。Xia 等[91]则结合了软光刻和微接触印刷技术，利用二维胶体晶体作为自组装单层膜的图案化模板，制备了具有不同表面性质的二维有序结构。

利用胶体晶体微接触印刷法和化学还原的方法，我们研究小组首先制备了二维有序排列的、银纳米粒子非对称包覆的 SiO_2 胶体微球，然后采用化学刻蚀的办法得到了银纳米粒子点缀的二维有序聚合物空穴膜层[92]。图 17 为我们的实验过程示意图。首先利用前面介绍的揭起软光刻技术将单层密堆积的 SiO_2 微球转移到 PDMS 模板表面。通过化学还原[93]的方法将银纳米粒子沉积在这些微球上，便制得了纳米粒子非对称包覆的微球阵列［图 18 (a)］。然后将其与表面涂有聚乙烯醇的基底紧密接触，并在一定的压力下加热一段时间，小心揭去 PDMS 模板之后，银纳米粒子非对称包覆的有序 SiO_2 微球就被转移到了涂有聚乙烯醇的基底上。最后利用 HF 刻蚀掉 SiO_2 微球，就得到了银纳米粒子点缀的聚合物空穴膜层［图 18 (b)］。

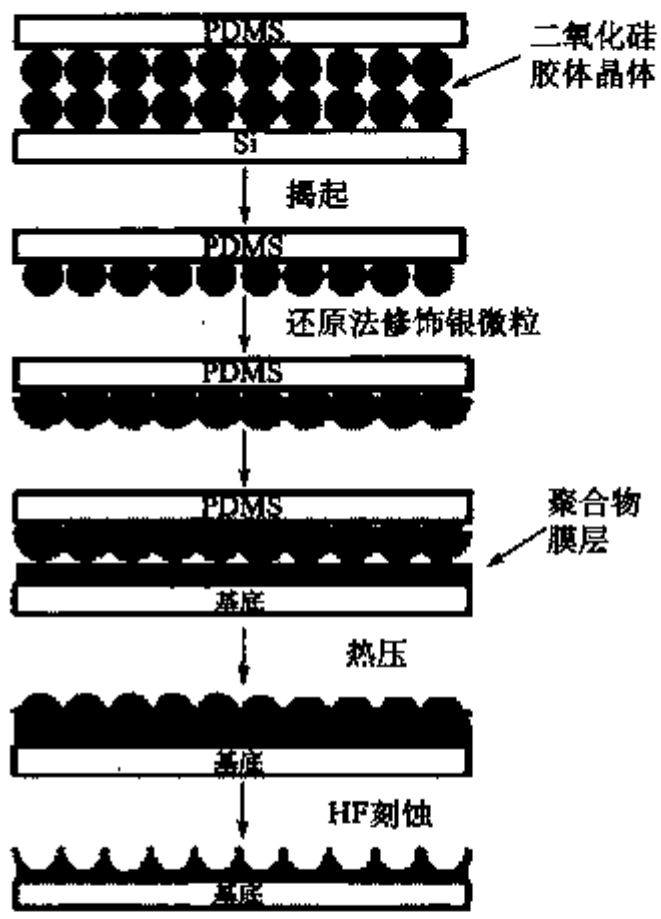


图 17　制备银纳米粒子非对称包覆的有序 SiO_2 微球及银纳米粒子点缀的聚合物空穴膜层的示意图[92]

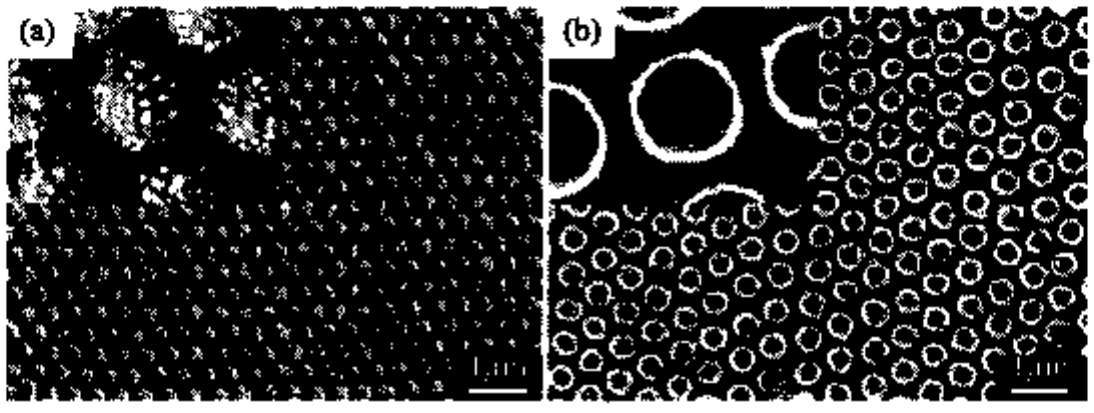


图 18　银纳米粒子非对称包覆的二维有序 SiO_2 微球的 SEM 照片 (a)；银纳米粒子点缀的聚合物空穴膜层的 SEM 照片 (b)[92]

以上介绍的方法都是从三维模板到三维结构、从二维模板到二维结构。我们小组提出了一种新的思路——利用三维模板构筑二维的有序阵列，并把这种以三维胶体晶体为模板构筑二维图案化结构的方法统称为胶体晶体辅助印刷法 (colloidal crystal-assisted lithography)[94]。由于三维胶体晶体比二维胶体晶体更加容易获得，不需要严格的控制实验条件或烦琐的实验步骤，因此利用胶体晶体辅助印刷方法进行表面图案化更具有可操作性和实际应用价值。下面我们将介绍两

种行之有效的胶体晶体辅助印刷方法。

5.1 胶体晶体辅助毛细纳米构造（CCACN）法

通过双基片垂直沉积方法，我们可以得到质量和稳定性较好的三维胶体晶体。如图 19（a）所示，CCACN 方法[95]以这些受限的三维胶体晶体为模板，将一定浓度的聚合物或无机物前驱体溶液毛细吸入到胶体晶体内部，待溶剂挥发完全后，除去胶体晶体模板。由于胶体微球的占位和溶液的去湿作用，溶质物质会在基底上有选择地沉积，即可得到二维有序的图案化结构。

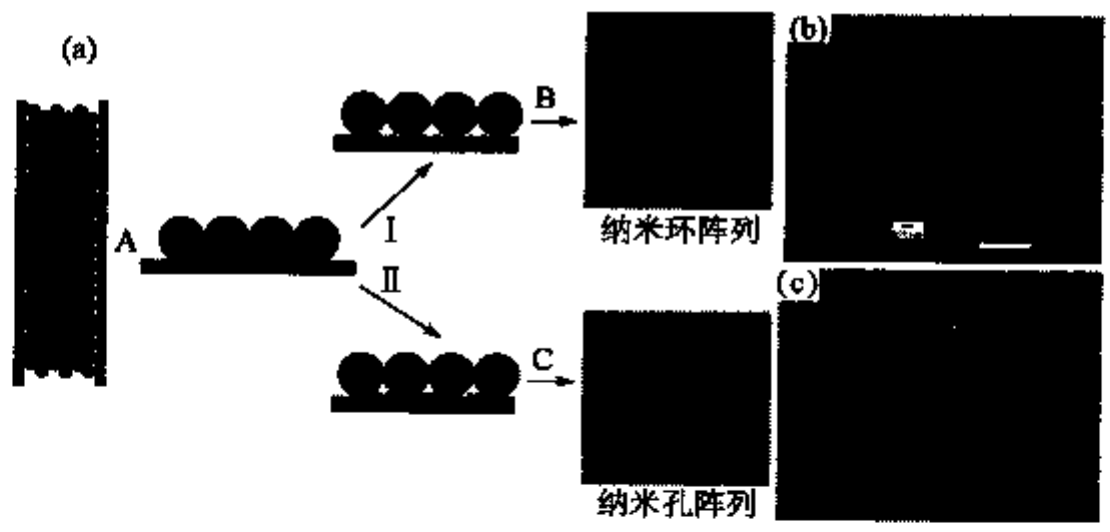


图 19 CCACN 方法构造二维有序结构的示意图（a）；聚合物纳米环阵列结构的 SEM 照片（b）；图案化的 OTS 自组装单层膜的 SEM 照片（c）[95]

当我们采用 PVA 溶液进行 CCACN 时，基片和微球表面性质对液体的毛细作用有明显的增强效果，而去润湿作用使变薄的 PVA 溶液膜向微球移动。通过控制 PVA 溶液的浓度可以分别得到纳米环［图 19（b）和图 20（a）］和纳米孔的阵列结构［图 20（b）］。当吸入十八烷基三氯硅烷（OTS）的甲苯溶液时，OTS 和硅片或石英片表面的硅羟基能进行化学反应键联到基底表面。由于胶体晶体的模板作用将对 OTS 进行区域限制，除去胶体晶体后便可以得到具有图案化结构的 OTS 自组装单层膜［图 19（c）］。

由于模板胶体晶体的构筑基元的尺寸在纳米到微米范围内可调，用 CCACN 方法制得的二维图案化结构的周期在相应范围内同样可调。不仅如此，通过改变胶体晶体中构筑基元的形貌，我们还可以获得更加丰富多彩的图案化结构。例如，利用前面介绍的非球形胶体晶体作为 CCACN 的模板（图 20（c），（d）中的插图为非球形胶体晶体与基底接触表面形貌的 SEM 照片），以银增强试剂为反应物，很容易在金基底表面得到具有如图 20（c）、（d）所示的银纳米网络结构。我们相信，CCACN 法作为一种有效的胶体晶体辅助印刷方法，必将拓展二维图案化表面的构造技术。

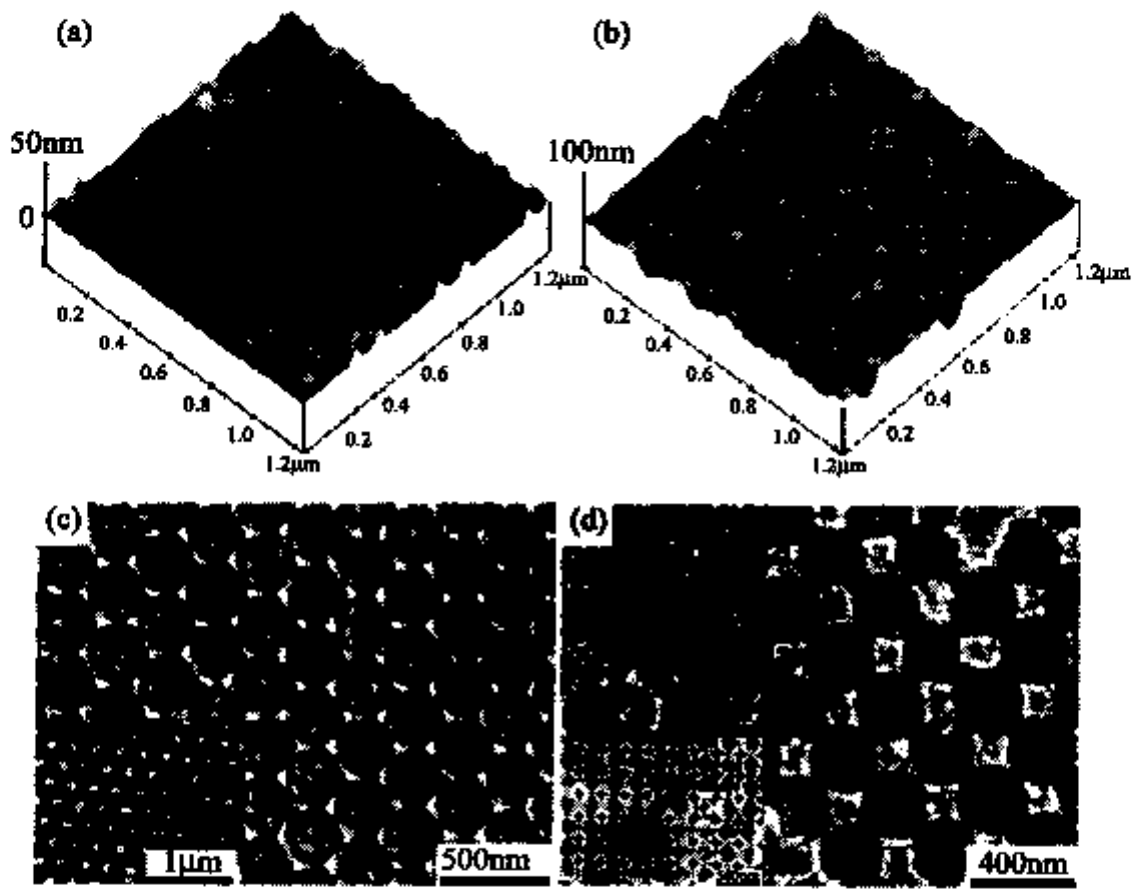


图 20　CCACN 方法得到 PVA 环（a）和孔（b）阵列的三维 AFM 照片[95]；以非球形对称的胶体晶体为模板构筑的 Ag 的纳米网络结构（c）、(d)[85]

5.2　胶体晶体辅助压印（CCAIP）法

基于压印原理和三维胶体晶体的模板作用，我们小组还建立了 CCAIP 方法[96]，工艺过程如图 21 所示。CCAIP 过程中的关键是基片的制备与选择。首先

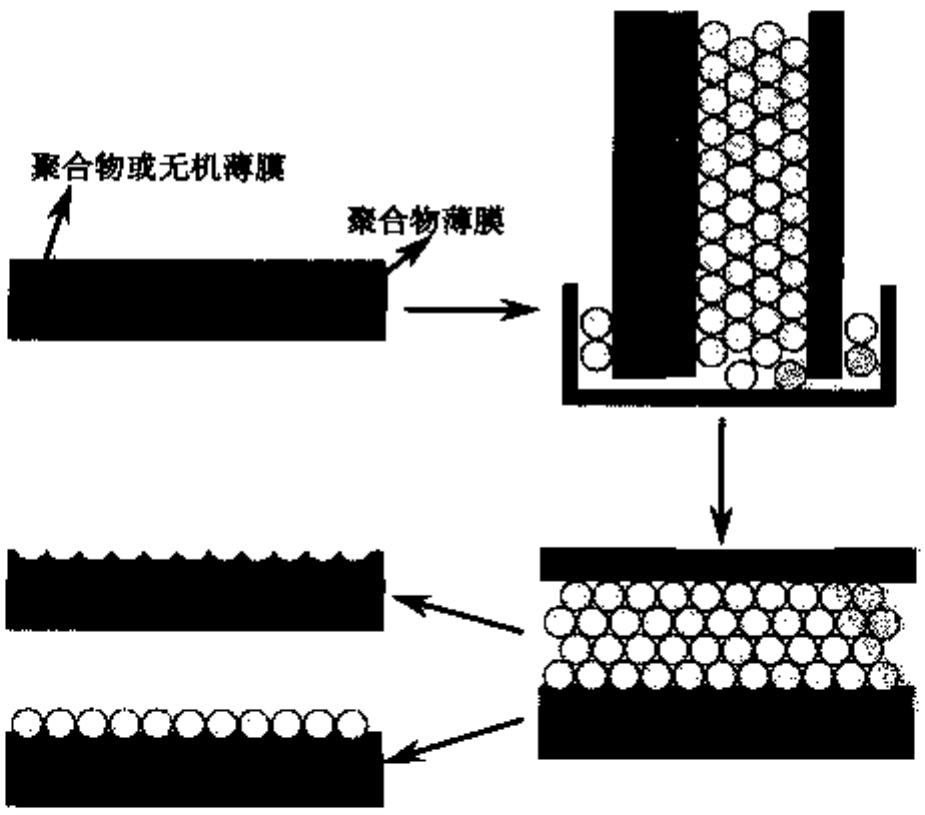


图 21　CCAIP 方法构筑二维有序结构的过程示意图[96]

将常规处理的基片利用溶液旋涂法和气相沉积法在表面沉积我们所需要的聚合物膜层或聚合物-金属复合膜层。将制备好的特殊基片应用于双基片垂直沉积法制备的 SiO_2 胶体晶体，随后在高于膜层聚合物 T_g 的温度下，以胶体晶体为模板进行压印，再通过化学刻蚀或物理超声的办法除去模板，即可得到二维有序的图案化结构 [图 22 (a)]。

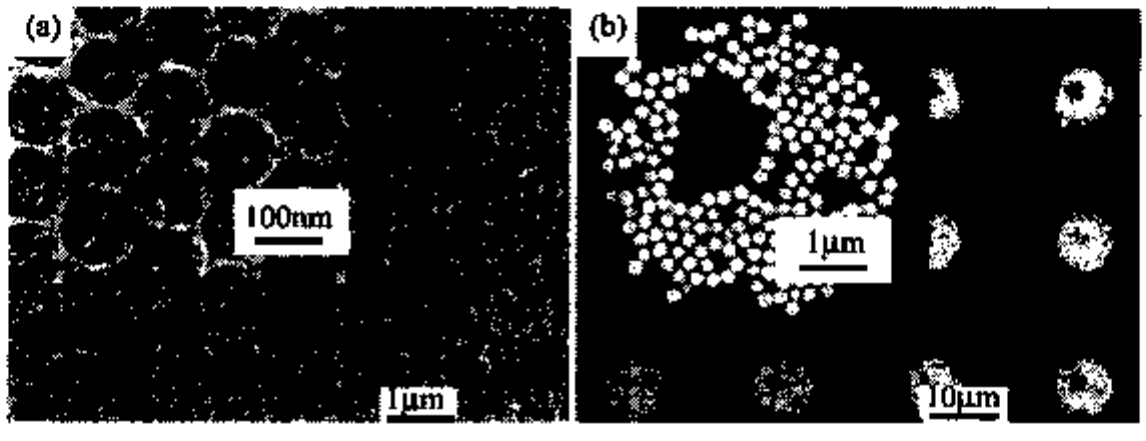


图 22 用 CCAIP 方法制备的各种二维有序图案化结构的 SEM 照片[96]

采用图案化的 PDMS 模板作为双基片中的一个基片进行 CCAIP 时，则可以形成具有多级结构的图案 [图 22 (b)]。这些多级结构和形貌用其他方法很难得到，它们可以进一步作为模板，为更加复杂结构的制备和研究提供条件与基础。

6. 小 结

通过本章的介绍，我们试图有选择地描绘自组装胶体晶体的制备、图案化以及在微/纳米有序结构的构筑方面的研究进展。正如文中所述，经过科学家的不懈努力，人们已经建立了很多行之有效的自组装胶体晶体的制备方法。利用这些方法我们可以获得高质量、高稳定性、大面积的胶体晶体。同时，人们也开发了一系列胶体晶体的图案化方法，制备出了具有点、线、面以及三维缺陷的复杂结构胶体晶体，为胶体晶体的器件化应用作出了重要的尝试。基于胶体晶体的有序结构，人们利用其模板效应翻制、衍生出了一系列微/纳米有序结构。这些结构具有的特殊功能在光电器件、仿生模拟、化学和生物传感器、高密度存储以及反应催化等领域，具有重要的应用前景。尽管胶体晶体的研究发展十分迅速，但胶体晶体的制备领域仍然存在挑战。特别是随着胶体微球制备技术的不断进步，一些具有特殊性质、结构与功能的胶体微球不断涌现，必然会对组装方法提出新的要求。同时，构造具有特殊结构的胶体晶体的工作才刚刚起步，需要我们更大限度地发挥想象力和创造力，开发出更加丰富多彩的胶体晶体结构，以满足未来胶体晶体器件制备的需要。

参 考 文 献

[1] Mayoral R, Requena J, Moya J S, López C, Cintas A, Miguez H, Meseguer F, Vázquez L, Holgado M, Blanco A. 3D long-range ordering in an SiO_2 submicrometer-sphere sintered superstructure. Adv. Mater., 1997, 9: 257~260

[2] Donselaar L N, Philipse A P, Suurmond J. Concentration-dependent sedimentation of dilute magnetic fluids and magnetic silica dispersions. Langmuir, 1997, 13: 6018~6025

[3] Miguez H, Meseguer F, López C, Mifsud A, Moya J S, Vázquez L. Evidence of fcc crystallization of SiO_2 nanospheres. Langmuir, 1997, 13: 6009~6011

[4] Ise N. Ordering of ionic solutes in dilute solutions through attraction of similarly charged solutes-a change of paradigm in colloid and polymer chemistry. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1986, 25: 323~334

[5] Sunkara H B, Jethmalani J M, Ford W T. Composite of colloidal crystals of silica in poly(methyl methacrylate). Chem. Mater., 1994, 6: 362~364

[6] Larsen A E, Grier D G. Like-charge attractions in metastable colloidal crystallites. Nature. 1997, 385: 230~233

[7] Denkov N D, Velev O D, Kralchevsky P A, Ivanov I B, Yoshimura H, Nagayama K. Mechanism of formation of two-dimensional crystals from latex particles on substrates. Langmuir, 1992, 8: 3183~3190

[8] Dushkin C D, Nagayama K, Miwa T, Kralchevsky P A. Colored multilayers from transparent submicrometer spheres. Langmuir, 1993, 9: 3695~3701

[9] Dimitrov A S, Nagayama K. Continuous convective assembling of fine particles into two-dimensional arrays on solid surfaces. Langmuir, 1996, 12: 1303~1311

[10] Rakers S, Chi L F, Fuchs H. Influence of the evaporation rate on the packing order of polydisperse latex monofilms. Langmuir, 1997, 13: 7121~7124

[11] Yablonovitch E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics. Phys. Rev. Lett., 1987, 58: 2059~2062

[12] John S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices. Phys. Rev. Lett., 1987, 58: 2486~2489

[13] Park S H, Xia Y. Assembly of mesoscale particles over large areas and its application in fabricating tunable optical filters. Langmuir, 1999, 15: 266~273

[14] Chang S Y, Liu L, Asher S A. Preparation and properties of tailored morphology, monodisperse colloidal silica-cadmium sulfide nanocomposites. J. Am. Chem. Soc., 1994, 116: 6739~6744

[15] Holtz J H, Asher S A. Polymerized colloidal crystal hydrogel films as intelligent chemical sensing materials. Nature. 1997, 389: 829~832

[16] Holtz J H, Holtz J S W, Munro C H, Asher S A. Intelligent polymerized crystalline colloidal arrays: novel chemical sensor materials. Anal. Chem., 1998, 70: 780~791

[17] Velev O D, Kaler E W. In situ assembly of colloidal particles into miniaturized biosensors. Langmuir, 1999, 15: 3693~3698

[18] Van Blaaderen A, Ruel R, Wiltzius P. Template-directed colloidal crystallization. Nature, 1997, 385: 321~324

[19] Sun S, Murray B, Weller D, Folks L, Moser, A. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. Science, 2000, 287: 1989～1992

[20] Gasser U, Reeks E, Schofield A, Pusey P N, Weitz D A. Real-space imaging of nucleation and growth in colloidal crystallization. Science, 2001, 292: 258～262

[21] Pusey P N, Megen W. Phase behaviour of concentrated suspensions of nearly hard colloidal spheres. Nature , 1986, 320: 340～342

[22] Skjeltorp A T, Meakin P. Fracture in microsphere monolayers studied by experiment and computer simulation. Nature, 1988, 335: 424～426

[23] Hulteen J C, Treichel D A, Smith M T, Duval M L, Jensen T R, Van Duyne R P. Nanosphere lithography: Size-tunable silver nanoparticle and surface cluster arrays. J. Phys. Chem. B. , 1999, 103: 3854～3863

[24] Hulteen J C, Van Duyne R P. Nanosphere lithography: A materials general fabrication process for periodic particle array surfaces. J. Vac. Sci. Technol. A. 1995, 13: 1553～1558

[25] Deckman H W, Dunsmuir J H. Natural lithography. Appl. Phys. Lett. , 1982, 41: 377～379

[26] Fischer U Ch, Zingsheim H P. Submicroscopic pattern replication with visible light. J. Vac. Sci. Technol. , 1981, 19: 881～885

[27] Kulak A, Lee Y, Park Y S, Yoon K B. Orientation-controlled monolayer assembly of zeolite crystals on glass and mica by covalent linkage of surface-bound epoxide and amine groups. Angew. Chem. Int. Ed. , 2000, 39: 950～953

[28] Jiang P, BertoneJ F, Hwang K S, Colvin V L. Single-crystal colloidal multilayers of controlled thickness. Chem. Mater. , 1999, 11: 2132～2140

[29] Gu Z Z, Fujishima A, Sato O. Fabrication of high-quality opal films with controllable thickness. Chem. Mater. , 2002, 14: 760～765

[30] Vickreva O, Kalinina O, Kumacheva E. Colloid crystal growth under oscillatory shear. Adv. Mater. , 2000, 12: 110～112

[31] Lin K, Crocker J C, Prasad V, Schofield A, Weitz D A, Lubensky T C, Yodh A G. Entropically driven colloidal crystallization on patterned surfaces. Phys. Rev. Lett. , 2000, 85: 1770～1773

[32] Xu X, Friedman G, Humfeld K D, Majetich S A, Asher S A. Synthesis and utilization of monodisperse superparamagnetic colloidal particles for magnetically controllable photonic crystals. Chem. Mater. , 2002, 14: 1249～1256

[33] Grzybowski B A, Stone H A, Whitesides G M. Dynamic self-assembly of magnetized, millimetre-sized objects rotating at a liquid-air interface. Nature. 2000, 405: 1033～1036

[34] Hayward R C, Saville D A, Aksay I A. Electrophoretic assembly of colloidal crystals with optically tunable micropatterns. Nature. 2000, 404: 56～59

[35] Yi G R, Moon J H, Yang S M. Macrocrystalline colloidal assemblies in an electric field. Adv. Mater. , 2001, 13: 1185～1188

[36] Bwoden N B, Weck M, Choi I S, Whitesides G M. Molecule-mimetic chemistry and mesoscale self-assembly. Acc. Chem. Res. , 2001, 34: 231～238

[37] Xia Y, Gates B, Yin Y, Lu Y. Monodispersed colloidal spheres: old materials with new applications. Adv. Mater. , 2000, 12: 693～713

[38] Yin Y, Xia Y. Growth of large colloidal crystals with their (100) planes orientated parallel to the

surfaces of supporting substrates. Adv. Mater. , 2002, 14: 605～608

[39] Kim E, Xia Y N, Whitesides G M. Two- and three-dimensional crystallization of polymeric microspheres by micromolding in capillaries. Adv. Mater. , 1996, 8: 245～247

[40] Yang P, Deng T, Zhao D, Feng P, Pine D, Chmelka B F, Whitesides G M, Stucky G D. Hierarchically ordered oxides. Science, 1998, 282: 2244～2246

[41] Kenis P J A, Ismagilov R F, Whitesides G M. Microfabrication inside capillaries using multiphase laminar flow patterning. Science, 1999, 285: 83～85

[42] Jiang P, Ostojic G N, Narat R, Mittleman D M, Colvin V L. The fabrication and bandgap engineering of photonic multilayers. Adv. Mater. , 2001, 13: 389～393

[43] Yang S M, Ozin G A. Opal chips: Vectorial growth of colloidal crystal patterns inside silicon wafers. Chem. Comm. , 2000, 2507～2508

[44] Ramos L, Lubensky T C, Dan N, Nelson P, Weitz D A. Surfactant-mediated two-dimensional crystallization of colloidal crystals. Science, 1999, 286: 2325～2328

[45] Koltover I, Salditt T, Rädler J O, Safinya C R. An inverted hexagonal phase of cationic liposome-DNA complexes related to DNA release and delivery. Science, 1998, 281: 78～81

[46] Bates B, Xia Y. Fabrication and characterization of chirped 3d photonic crystals. Adv. Mater. , 2000, 12: 1329～1332

[47] Chen X, Chen Z M, Fu N, Lu G, Yang B. Versatile nanopatterned surfaces generated via three-dimensional colloidal crystals. Adv. Mater. , 2003, 15: 1413～1417

[48] 陈鑫，孙志强，陈志民，张恺，杨柏. 双基片垂直沉积法制备稳定胶体晶片. 科学通报，2005，50：321～326

[49] Nozar P, Didomenico D, Dionigi C, Losurdo M, Muccini M, Taliani C. Observation of multiple stop bands in photonic bandgap structures doped with organic dyes. Adv. Mater. , 2002, 14: 1023～1027

[50] Yin Y, Lu Y, Gates B, Xia Y. Template-assisted self-assembly: A practical route to complex aggregates of monodispersed colloids with well-defined sizes, shapes, and structures. J. Am. Chem. Soc. , 2001, 123: 8718～8729

[51] Lu G, Chen X, Yao J. M, Li W, Zhang G, Zhao D Y, Yang B, Shen J C. Fabricating ordered voids in a colloidal crystal film-substrate system by using organic liquid patterns as templates. Adv. Mater. , 2002, 14: 1799～1802

[52] Chen K M, Jiang X, Kimerling L C, Hammond P T. Selective self-organization of colloids on patterned polyelectrolyte templates. Langmuir, 2000, 16: 7825～7834

[53] Aizenberg J, Braun P V, Wiltzius P. Patterned colloidal deposition controlled by electrostatic and capillary forces. Phys. Rev. Lett. , 2000, 84: 2997～3000

[54] Yeh S R, Seul M, Shraiman B I. Light-modulated electrokinetic assembly of planar colloidal arrays. Nature, 1997, 386: 57～59

[55] Gu Z Z, Fujishima A, Sato O. Patterning of a colloidal crystal film on a modified hydrophilic and hydrophobic surface. Angew. Chem. Int. Ed. , 2002, 41: 2067～2070

[56] Lee I, Zheng H, Rubner M F, Hammond P T. Controlled cluster size in patterned particle arrays via directed adsorption on confined surfaces. Adv. Mater. , 2002, 14: 572～577

[57] Zheng H, Lee I, Rubner M F, Hammond P T. Two component particle arrays on patterned polyelectrolyte multilayer templates. Adv. Mater. , 2002, 14: 569～572

[58] Fustin C A, Glasser G, Spiess H W, Jonas U. Site-selective growth of colloidal crystals with photonic properties on-chemically patterned surfaces. Adv. Mater., 2003, 15: 1025～1028

[59] Yao J M, Yan X, Lu G, Zhang K, Chen X, Jiang L, Yang B. Patterning colloidal crystals by lift-up soft lithography. Adv. Mater., 2004, 16: 81～84

[60] Gao X, Yan X, Yao X, Xu L, Zhang K, Zhang J H, Yang B, Jiang L. The dry-style antifogging properties of mosquito compound eyes and artificial analogues prepared by soft lithography. Adv. Mater., 2007, 19: 2213～2217

[61] Ruchhoeft P, Colburn M, Choi B, Nounu H, Johnson S, Bailey T, Damle S, Stewart M, Ekerdt J, Sreenivasan S V, Wolfe J C, Willson C G. Patterning curved surfaces: Template generation by ion beam proximity lithography and relief transfer by step and flash imprint lithography. J. Vac. Sci. Technol. B, 1999, 17: 2965～2969

[62] Paul K E, Prentiss M, Whitesides G M. Patterning spherical surfaces at the two-hundred-nanometer scale using soft lithography. Adv. Funct. Mater., 2003, 13: 259～263

[63] Yan X, Yao J. M, Lu G, Chen X, Zhang K, Yang B. Microcontact printing of colloidal crystals. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126: 10510～10511

[64] Xie R, Sekiguchi T, Li D, Yang D, Jiang M. Precise fabrication of point defects in self-assembled three-dimensional macroporous photonic crystals. J. Phys. Chem. B, 2006, 10: 1107～1110

[65] Fleischhaker F, Arsenault C, Kitaev V, Peiris C, Freymann G, Manners I, Zentel R, Ozin A. Photochemically and thermally tunable planar defects in colloidal photonic crystals. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127: 9318～9319

[66] Yan Q, Zhou Z, Zhao X S. Introduction of three-dimensional extrinsic defects into colloidal photonic crystals. Chem. Mater., 2005, 17: 3069～3071

[67] Zhang G, Wang D, Gu Z, Hartmann J, Möhwald H. Two-dimensional non-close-packing arrays derived from self-assembly of biomineralized hydrogel spheres and their patterning applications. Chem. Mater., 2005, 17: 5268～5274

[68] Yan L, Wang K, Wu J, Ye L. Hydrophobicity of model surfaces with loosely packed polystyrene spheres after plasma etching. J. Phys. Chem. B, 2006, 110: 11241～11246

[69] Cho Y, Yi G, Moon J, Kim D, Lee B, Yang S M. Connected open structures from close-packed colloidal crystals by hyperthermal neutral beam etching. Langmuir, 2005, 21: 10770～10775

[70] Yan X, Yao J M, Lu G, Li X, Zhang J H, Han K, Yang B. Fabrication of non-close-packed arrays of colloidal spheres by soft lithography. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127: 7688～7689

[71] Leung K M, Liu Y F. Full vector wave calculation of photonic band structures in face-centered-cubic dielectric media. Phy. Rev. Lett., 1990, 65: 2646～2649

[72] Sozuer H S, Haus J W, Inguva R. Photonic bands: Convergence problems with the plane-wave method. Phys. Rev. B, 1992, 45: 13962～13965

[73] Haus J W, Sozuer H S, Inguva R. Photonic bands ellipsoidal dielectric atoms in an fcc lattice. J. Mod. Opt., 1992, 39: 1991～2005

[74] Li Z Y, Wang J, Gu B Y. Creation of partial band gap in anisotropic photonic crystals. Phys. Rev. B, 1998, 58: 3721～3729

[75] Matjevic E. Preparation and properties of uniform size colloids. Chem. Mater., 1993, 5: 412～426

[76] Matjevic E. Uniform inorganic colloid dispersions. Achievements and challenges. Langmuir, 1994,

10: 8～16

[77] Sugimoto T, Khan M M, Muramatsu A. Preparation of monodisperse peanut-type α-Fe_2O_3 particles from condensed ferric hydroxide gel. Colloids Surf. A, 1993, 70: 167～169

[78] Sugimoto T, Itoh H, Mochida T. Shape control of monodisperse hematite particles by organic additives in the gel-sol system. J. Colloid Interface Sci., 1998, 205: 42～52

[79] Ocana M. Morales M P, Serna C J. The growth mechanism of α-Fe_2O_3 ellipsoidal particles in solution. J. Colloid Interface Sci, 1995, 171: 85～91

[80] Snoeks E, van Blaaderen A, van Dillen T, van Kats C M, Brongersma M L, Polman A. Colloidal ellipsoids with continuously variable shape. Adv. Mater., 2000, 12: 1511～1514

[81] Jiang P, Bertone J F, Colvin V L. A lost-wax approach to monodisperse colloids and their crystals. Science, 2001, 291: 453～457

[82] Velikov K P, Dillen T, Albert P, van Blaaderen A. Photonic crystals of shape-anisotropic colloidal particles. Appl. Phys. Lett., 2002, 81: 838～840

[83] Lu Y, Yin Y, Li Z Y, Xia Y. Colloidal crystals made of polystyrene spheroids: Fabrication and structural/optical characterization. langmuir, 2002, 18: 7722～7727

[84] Rong J, Yang Z. Opal gel templated synthesis of oblate titania opal materials. Chem. Commun., 2003, 1080～1081

[85] Sun Z Q, Chen X, Zhang J H, Chen Z M, Zhang K, Yan X, Wang Y F, Yu W Z, Yang B. Nonspherical colloidal crystals fabricated by the thermal pressing of colloidal crystal chips. Langmuir, 2005, 21: 8987～8991

[86] Noda S, Chutinan A, Imada M. Trapping and emission of photons by a single defect in a photonic bandgap structure. Nature, 2000, 407: 608～610

[87] Noda S, Tomoda K, Yamamoto N, Chutinan A. How to be truly photonic. Science, 2000, 289: 604～606

[88] Blanco A, Chomski E, Grabtchak S, Ibisate M, John S, Leonard S W, Taton T A, Norris D J. Defective promise in photonics. Nature, 2002, 416: 685～686

[89] Chou S Y, Kennel C, Gu J. Ultrafast and direct imprint of nanostructures in silicon. Nature, 2002, 417: 835～837

[90] Joannopoulos J D, Villeneuve P R, Fan S. Photonic crystals: Putting a new twist on light. Nature, 1997, 386: 143～149

[91] Xia Y, Tien J, Qin D, Whitesides G M. Non-photolithographic methods for fabrication of elastomeric stamps for use in microcontact printing. Langmuir, 1996, 12: 4033～4038

[92] Chen Z M, Gang T, Yan X, Li X, Zhang J H, Wang Y F, Chen X, Sun Z Q, Zhang K, Zhao B, Yang B. Ordered silica microspheres unsymmetrically coated with Ag nanoparticles, and Ag nanoparticle-doped polymer voids fabricated by microcontact printing and chemical reduction. Adv. Mater., 2006, 18: 924～929

[93] Chen Z M, Chen X, Zheng L L, Gang T, Cui T Y, K. Zhang, B. Yang. A simple and controlled method of preparing uniform Ag midnanoparticles on tollens-soaked silica spheres. J. Colloid Interface Sci., 2005, 285: 146～151

[94] Sun Z Q, Li Y, Wang Y, Chen X, Zhang J H, Zhang K, Wang Z, Bao C, Zeng J, Zhao B, Yang B. Three dimensional colloidal crystal-assisted lithography for two dimensional patterned arrays.

Langmuir, 2007, 23: 10725～10731

[95] Chen X, Chen Z M, Fu N, Lu G, Yang B. Versatile nanopatterned surfaces generated via three-dimensional colloidal crystals. Adv. Mater., 2003, 15: 1413～1417

[96] Chen X, Sun Z Q, Zheng L, Chen Z M, Wang Y, Fu N, Zhang K, Yan X, Liu H, Jiang L, Yang B. Colloidal-crystal-assisted imprint for mesoscopic structured arrays and hierarchical patterns. Adv. Mater., 2004, 16: 1632～1636

第六篇

高分子微/纳米结构

功能性聚合物微球的设计合成

孙志强　张　恺　杨　柏

（吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室　长春　130023）

1. 引　　言

聚合物胶体微球是指直径在纳米级到微米级、形状为球形或其他几何体的聚合物材料或聚合物复合材料。作为一种新型的功能材料，聚合物微球具有表面效应、尺寸效应、生物相容性、功能基团等特性，在生物技术、医药卫生、情报信息、分析计量及色谱分离等领域都有着重要的应用[1,2]。近年来，具有不同表面基团、内部结构以及复合了功能性纳米粒子的聚合物胶体微球的制备技术取得了长足的进步[3~7]。这些功能性聚合物微球在生物工程、免疫检测、光电子器件、通信技术、高效液相色谱等新技术领域都显示出良好的应用前景。例如，聚合物微球可以作为微存储器，存储和保护特定物质并实现其可控释放，从而在药物、化妆品活性组分缓释等领域得到应用；作为构筑基元，聚合物微球还被广泛用作许多材料的填料，从而赋予传统材料新的、特殊的物理化学性质；基于其良好的自组装性能，单分散聚合物微球可以作为构筑基元制备胶体晶体，胶体晶体及其反相大孔材料的周期有序结构和特殊光学性质，使其在光禁带材料、光通信、光电子器件等方面显示出诱人的应用前景。经过科学工作者的不懈努力，功能性聚合物胶体微球的研究已经取得了突破性的进展。在这里我们主要结合本研究小组在功能性聚合物微球制备方面的一些工作，介绍国内外在尺寸从 10nm 到 1μm 的聚合物胶体微球设计合成方面的研究进展。

2. 表面富集功能基团的聚合物胶体微球

在聚合物微球表面引入不同的功能基团，不仅可以改善聚合物微球的稳定性和生物相容性[8~12]，还可以利用表面基团将无机半导体微粒、功能分子以及生物分子等引入聚合物微球体系[13~18]，赋予它们特殊的性能，使其能够在涂料、光电材料及生物医用材料等领域得到更广泛的应用。因此，聚合物胶体微球的表面修饰或改性以及对功能性复合微球的研究越来越受到人们的关注。

2.1 表面富集羧基的交联聚苯乙烯胶体微球的制备

基于无皂乳液聚合技术，我们研究小组成功地制备了表面富集功能基团的窄分散交联聚合物微球[19~21]，并在此基础上研究了微球的尺寸控制及其溶胀行为、自组装行为等性质[19,21,22]。在实验过程中，我们采用苯乙烯作为主要单体，以甲基丙烯酸或丙烯酸为功能单体，过硫酸钾为引发剂，4，4′-二甲基丙烯酰氧基-2，2′-二苯基丙烷（BVA）作为交联剂。众所周知，常用的聚合反应交联剂为二乙烯基苯或双甲基丙烯酸类。二乙烯基苯的两个双键间的链长较短[23,24]，第一个双键聚合后，由于位阻效应，第二个双键的聚合活性降低，因而交联效率不高。因此，实验中我们采用具有较高聚合活性和交联效率的 BVA 作为交联剂。表 1 列举了制备不同尺寸的表面富集羧基的交联聚苯乙烯（PS）微球所用的聚合条件和配方。通过控制聚合反应中主要单体、功能单体和交联剂的比例，我们可以调节所得 PS 微球的尺寸，并保证所得微球的窄分散性。

表 1 表面富集羧基的交联 PS 微球的聚合条件

质量/g	苯乙烯	9.0	9.0	9.0
	甲基丙烯酸	1.0	1.0	1.2
	交联剂	0.5	0.6	0.5
	过硫酸钾	0.08	0.08	0.08
	$NaHCO_3$	0.24	0.24	0.24
	水	100	100	100
聚合温度/℃		75	75	75
微球直径/nm		196.2	228.8	246.5
多分散指数（PDI）		0.08	0.012	0.039

注：聚合物微球的尺寸及其多分散指数（PDI）用激光粒度分析仪测得。

由于在聚合过程中加入的功能单体的极性强于主要单体的，从而导致功能单体的羧酸基团有在胶体微球表层富集的趋势。实验中，我们用电导滴定法测量了窄分散交联 PS 微球表面的羧基含量，并通过 XPS 测得聚合物微球表面的 C 和 O 元素摩尔比小于微球中的平均值。由此可以确定大部分羧基富集在产物 PS 微球的表层，只有一小部分被包埋在微球的内部。通常情况下，交联聚合物本体材料的溶胀度随交联剂含量的增加而减小，我们研究了不同交联剂含量的聚合物微球的原位溶胀过程，发现了同样的规律[22]。

2.2 表面富集季铵盐的交联聚苯乙烯胶体微球的制备

同样，采用无皂乳液聚合方法，以苯乙烯为主要单体，乙烯苄基三甲基铵盐

(NST) 为功能单体，BVA 为交联剂，2，2′-二（2-甲基丙脒）二盐酸盐（V_{50}）为引发剂，我们制备了表面富集季铵盐阳离子的交联聚合物微球[20]。利用无皂乳液聚合得到的含季铵盐的交联 PS 微球的粒径在几十纳米到几百纳米之间。图 1 中的 TEM 照片表明，所得到的聚合物微球呈较均匀的球形且表面光滑，PDI 为 10.2 %，表明微球粒径较为均匀。

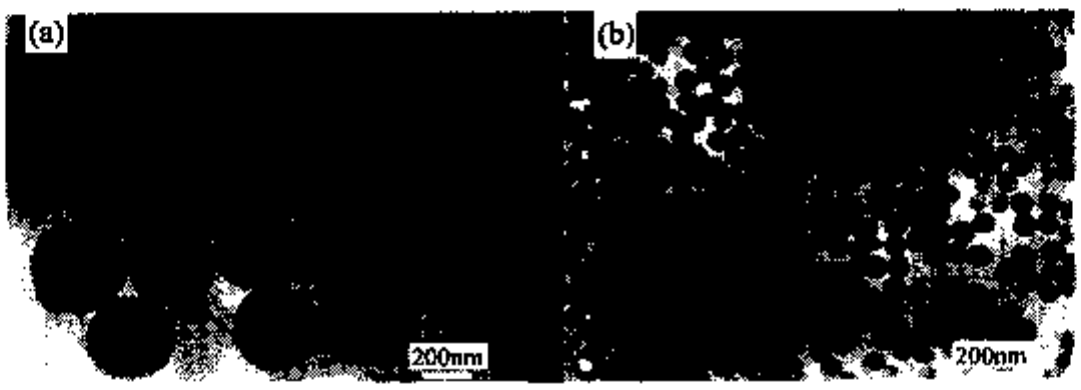


图 1　表面不含季铵盐（a）与表面含有季铵盐（b）(NST=0.1g) 的交联 PS 微球的 TEM 照片[20]

实验中发现，增加引发剂、功能单体和交联剂的用量，在一定程度上都将减小产物聚合物胶体微球的粒径，这与聚合体系在成核阶段的乳胶核生成速率和数量变化有关。引发剂用量的增加，使成核初期乳胶核的数量增加，从而使扩散进入每个乳胶核的单体数量相应减少；功能单体 NST 用量增加，使成核初期乳胶核表面的阳离子含量增加，从而增强了乳胶核间的相互排斥作用，遏制了聚合物分子链的聚集增长；增大交联剂的用量，能够促进交联聚合物分子链的形成，从而提高乳胶核的生成速率，增加乳胶核的数量。以上因素都将导致所得聚合物微球粒径的减小。

2.3　多种表面带有功能基团的聚合物胶体微球的制备及应用

Tissot 等[4]采用甲基丙烯酸-3-三甲氧基硅丙酯（MPS）与苯乙烯乳液共聚的方法，制备了表面带有—Si—OH 的胶体微球，并在此基础上利用 Stöber 方法[25]制备了聚合物/SiO_2 核壳及 SiO_2 中空微球。Nagao 等[26]利用无皂乳液聚合法制备了复合有荧光性罗丹明 6G 分子的聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）微球。聚合过程中加入的离子性单体对苯乙烯磺酸钠（NaSS）使所获得的微球表面富含磺酸基团。这些微球具有良好的稳定性、生物相容性、荧光性、单分散性，可以在生物标记、功能性胶体晶体构筑等方面得以应用。Ishizu 等[27]采用自由基乳液共聚的方法，制备了表面带有光功能性 *N*，*N*-二乙基硫代氨基甲酸酯（*N*，*N*-diethyldithiocarbamate，DC）基团的交联聚苯乙烯微球。DC 基团作为自由基引发位点可以引发表面原子转移自由基聚合（ATRP）反应，为进一步合成具有

核壳结构的聚合物胶体微球提供了条件。基于沉淀聚合方法，Yang 等[28~30]发展了一种蒸馏沉淀聚合法，即在溶剂蒸馏过程中引发聚合，形成聚合物胶体微球。利用这种方法，通过加入不同的功能单体，他们制备了表面带有羧基、吡啶基、氨基、巯基等多种功能基团的胶体微球，并研究了带有不同功能基团的微球在金纳米粒子固载及反应催化等方面的应用[31]。

Kan 等利用无皂乳液聚合方法制备了甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸乙酯-丙烯酸的共聚胶体微球，这些微球表面带有丰富的羧酸基团，具有良好的水溶液稳定性和生物相容性[32~34]。他们实现了胰岛素分子在此类微球表面的共价键固定，并研究了实验条件及处理过程对于蛋白质固定效率和蛋白质活性的影响[34]。Ahmad 等[35,36]利用无皂种子乳液聚合的方法，通过改变功能单体丙烯酸的用量，制备了带有不同数量羧酸基团的 PMMA 胶体微球，并研究了胰岛素、白蛋白、酪蛋白等多种蛋白质分子在所得微球表面的吸附与固定行为。Fang[37]等采用两步无皂乳液聚合的方法制备了含有聚异丙基丙烯酰胺（PNIPAM）链段、表面带有环氧功能基团的聚苯乙烯胶体微球，研究了所得微球的温度、pH 双敏感性质及其在蛋白质固定与控制释放方面的应用。

3. 纳米粒子/聚合物复合胶体微球

纳米粒子由于其所具有的量子尺寸效应，展示出许多特殊的光、电、磁及催化性质。但是纳米粒子大的比表面积决定了它们的不稳定性，必须将它们与其他材料复合起来，才能实现其向功能器件的转化，同时实现材料之间的功能集成。目前，将纳米粒子复合到胶体微球中，特别是将纳米粒子复合到有机体亲和性好、易加工的聚合物微球中，从而获得具有光、电、磁及其他特殊性能的复合微球的研究已经引起了科学家们的广泛关注。

我们研究小组利用水相分散法制备了 CdTe 纳米晶与聚合物的复合微球（图 2）[38]。在实验中我们首先制备了一种适合微加工的 CdTe 纳米晶/聚合物复合物，然后将此复合物的有机溶液（氯仿或二氯甲烷）在室温下滴加到快速搅拌的聚乙烯醇（PVA）水溶液中，在 40℃水浴下搅拌 4 h 除去有机溶剂，即可得到强荧光的复合微球。利用共聚焦荧光显微镜，我们研究了复合物溶液浓度、PVA 浓度及搅拌速度等条件对形成微球的尺寸和形状的影响。

我们还通过用 CdTe 纳米晶/十八烷基-对乙烯基苄基-二甲基氯化铵（OVDAC）复合物溶胀交联 PS 微球的方法[39]，制备了亚微米尺寸的荧光复合微球。图 3（a）为溶胀前聚苯乙烯微球的光学显微镜照片，由图 3（a）可以看出，微球尺寸均一，直径为 620 nm。图 3（b）、（c）为所得复合微球的荧光显微镜照片。用纳米晶/OVDAC 复合物的异丙醇和氯仿混合溶液溶胀后，微球尺寸略微

增加，但基本上保持了尺寸分布的均一性。多种荧光颜色的 CdTe 纳米晶都能够实现此类复合，而且所得微球具有很强的荧光。更小尺寸的交联 PS 微球也适合纳米晶的溶胀复合，只是它们的尺寸太小，超出了荧光显微镜的检出限，因此不能观察到单个的发光微球。需要强调的是，CdTe 纳米晶表面包覆的 OVDAC 可以进一步发生自身的或与其他单体之间的聚合反应，形成更稳定的封闭微球结构。我们期待此类微球能为生物分子群标提供平行编码。

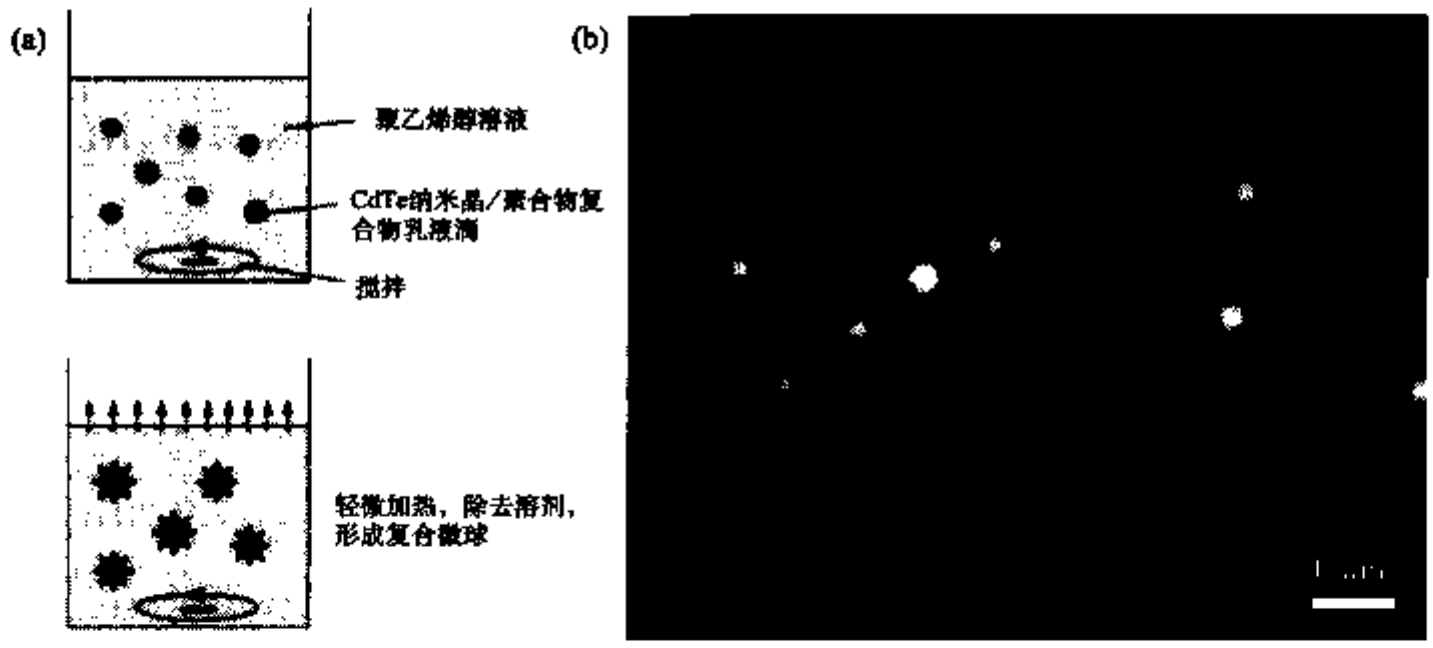


图 2　水相分散法制备 CdTe 纳米晶/聚合物复合微球的示意图（a）及制得复合微球的荧光显微镜照片（b）[38]

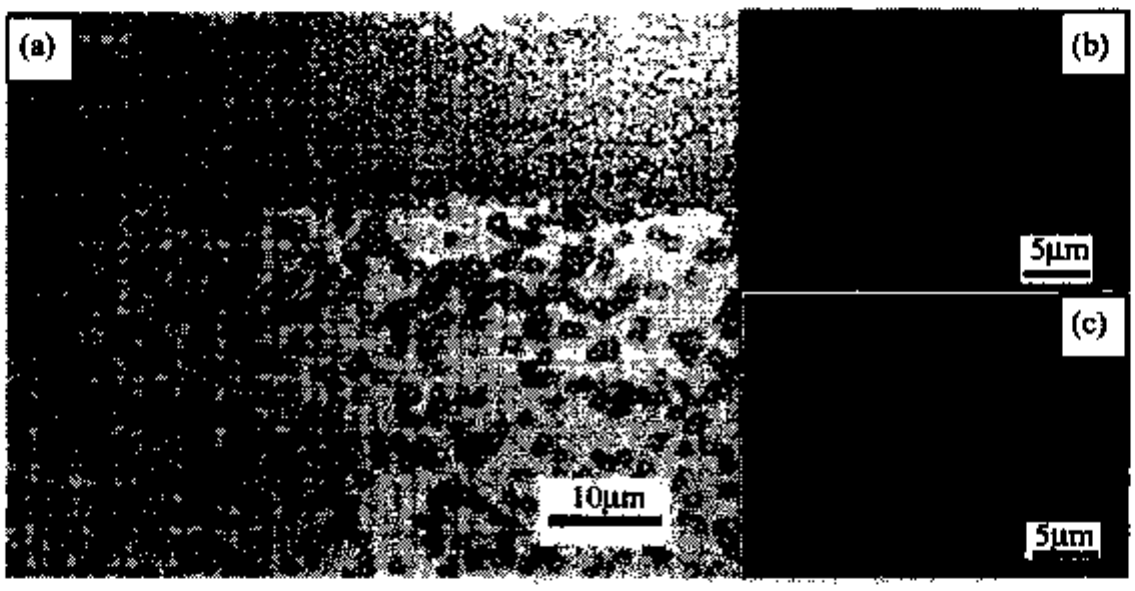


图 3　PS 微球的光学显微镜照片（a）；CdTe 纳米晶/PS 复合微球的荧光显微镜照片（b）、（c）

Nie 等[15]把含 CdSe 纳米晶的混合溶液溶胀进胶体微球，并用硅溶胶去封闭微球表面，制备了单色及复色的荧光微球。Möhwald 等将 LbL 技术引入到胶体微球表面，制备出组装有纳米晶的聚合物微球，这些微球具有可见及近红外区的

荧光。在此基础上他们还制备了含纳米晶的聚合物微胶囊[40~43]。Rosenzweig[44]和 Dubertret 等[45]分别用多糖及磷脂嵌段共聚物制备出亚微米级的复合胶体微球。Peng 等[46,47]用可聚合树枝状分子包覆纳米晶，引发聚合后制备出直径为几纳米的复合微球。Dong 等[48]利用 LbL 技术，在 PS 微球表面组装了致密的 Ag 壳。Dokoutchaev 等首先合成表面带有功能基团的聚合物微球，再利用微球表面电荷与无机微粒之间的作用得到复合无机微粒的聚合物微球[49]。Mayer 等在聚合物微球与金盐、银盐的混合体系中，加入合适的还原剂进行共沉积，也获得了复合 Au、Ag 的聚合物胶体微球[50]。将 Au、Ag 粒子复合到聚合物微球内部的工作较少，Quaroni 等[51]利用乳液聚合技术，用 PS 包覆了 Ag 粒子，为内部包含贵金属纳米粒子的聚合物微球的合成进行了重要的尝试。

我们研究小组通过连续两步在溶液中的 ATRP 反应（图 4），合成了一种双亲性嵌段共聚物——聚甲基丙烯酸甲酯-聚甲基丙烯酸铅（PMMA-*b*-PLDMA）[52~54]。与其他线性、非线性（超支化、梳形等）嵌段共聚物不同的是，这种嵌段共聚物中亲水链段是交联的，而疏水链段是线性的。通过这种双亲性嵌段共聚物的自组装，我们制备了多种形态的胶束粒子。由于 PMMA-*b*-PLDMA 中的亲水链段本身含有过渡金属离子，这为制备纳米粒子/共聚物杂化材料提供了便利条件。向 PMMA-*b*-PLDMA 胶束聚集体的溶液中通入适量的 H_2S 气体，我们很容易地原位制备了 PbS/PMMA-*b*-PLDMA 杂化的胶束粒子，这也为制备新型纳米粒子/聚合物复合微粒开辟了新的思路。

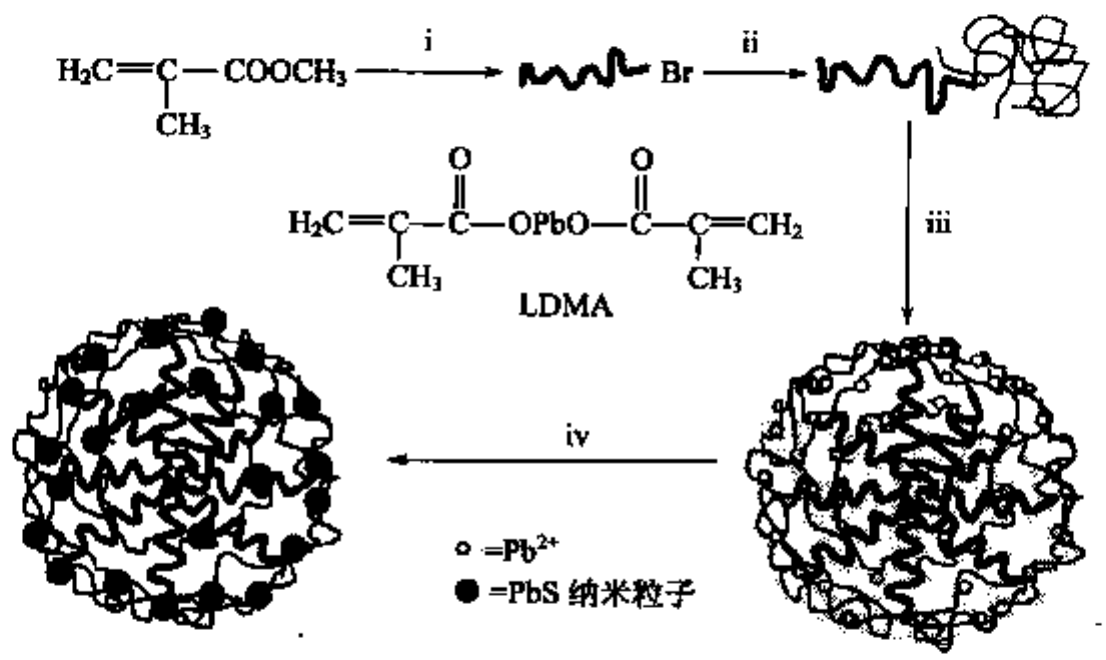


图 4 PMMA-*b*-PLDMA 的合成、自组装及纳米复合胶束的制备示意图

4. 具有特殊结构的聚合物胶体微球

随着复合技术和复合材料的发展，一类具有特殊结构的聚合物胶体微球逐渐受到人们的重视，该类微球包括：核壳结构微球、中空微球、微胶囊以及其他一些复杂结构微球等。在这里我们选取几类具有代表性的微球进行介绍。

4.1 核壳型聚合物胶体微球的制备

通常，核壳型复合微球的结构与性质可以通过改变壳层和核层组分的形态与性质来进行调节，同时这些胶体微球的表面性质也可以通过控制壳层的表面性质来进行调控。一般来说，以聚合物为核，而以无机组分为壳层的复合胶体微球，可以用聚合物胶体微球作为“种子”或模板，通过控制无机组分在其表面进行化学生长或沉积制得。

作为一种合成复合陶瓷类材料的有效方法，溶胶凝胶聚合法已经十分成熟。由于溶胶凝胶过程反应温度低，而且在无机与有机前驱体之间可以有离子键或共价键的作用，这种方法被广泛地应用在各种无机/有机复合材料的制备上。Shisho 和 Kawahashi 就以被 PVP 稳定的 PS 乳胶粒为种子，在其表面水解钛酸丁酯，得到了带有 TiO_2 壳层的核壳微球[55]。Tissot 等[56]合成了 MPS 与苯乙烯共聚的胶体微球，并以其作为溶胶凝胶反应的种子，得到了 PS/SiO_2 的核壳微球。

Armes 等[57~60]提出在胶体微粒表面通过不同的相互作用修饰可聚合的双键，然后再用不同的聚合方法来制备复合的胶体微球。通过调节被包覆微粒的尺寸和聚合手段，人们得到了多种以无机微粒为核的核壳结构微球[61~63]。例如，我们研究小组基于乳液聚合方法成功地制备了单分散的二氧化硅/聚合物核壳微球[63]。利用极性溶剂中的分散聚合和阳离子引发剂的乳液聚合，人们实现了 PS 和 PMMA 对 SiO_2 微粒的包覆[64,65]。Yang 等[66]利用相反转乳液聚合的方法合成了二氧化硅和聚合物的共混胶体微球。ATRP 反应也被应用于单分散的聚合物包覆的无机微粒的制备[67]。

图 5 和图 6 分别为我们用乳液聚合方法制备的核为 SiO_2 微球，壳层为聚合物的核壳型复合胶体微球的示意图及其样品结构。我们详细研究了二氧化硅核的粒径和用量、乳化剂的用量以及单体极性和用量等实验条件对产物二氧化硅/聚合物核壳微球的形貌、结构及尺寸的影响。利用萃取技术，结合元素分析，我们还初步研究了所得单分散的二氧化硅/聚合物核壳微球的合成过程和形成机理。该方法还可以被拓展到其他功能性核壳微球的制备，包括具有环境响应性的、发光的以及导电的聚合物等，均可以利用该方法实现对于光、电、磁性无机微粒的包覆，从而获得具有特定结构与功能的核壳微球。

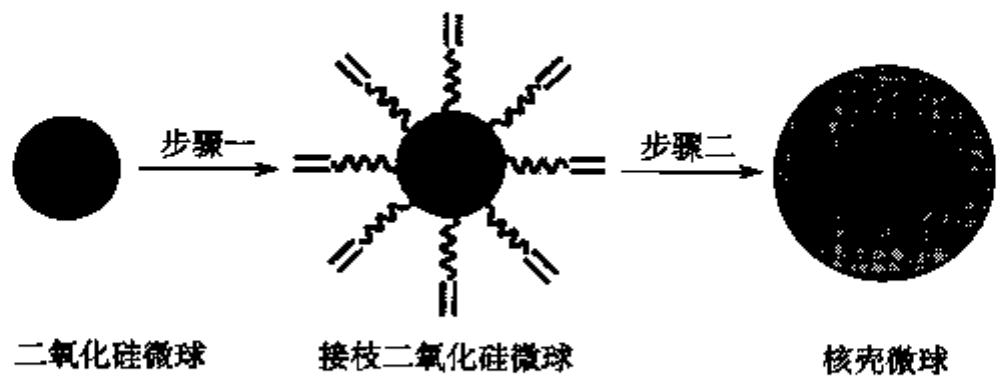


图 5　制备无机微球/聚合物核壳微球的过程示意图

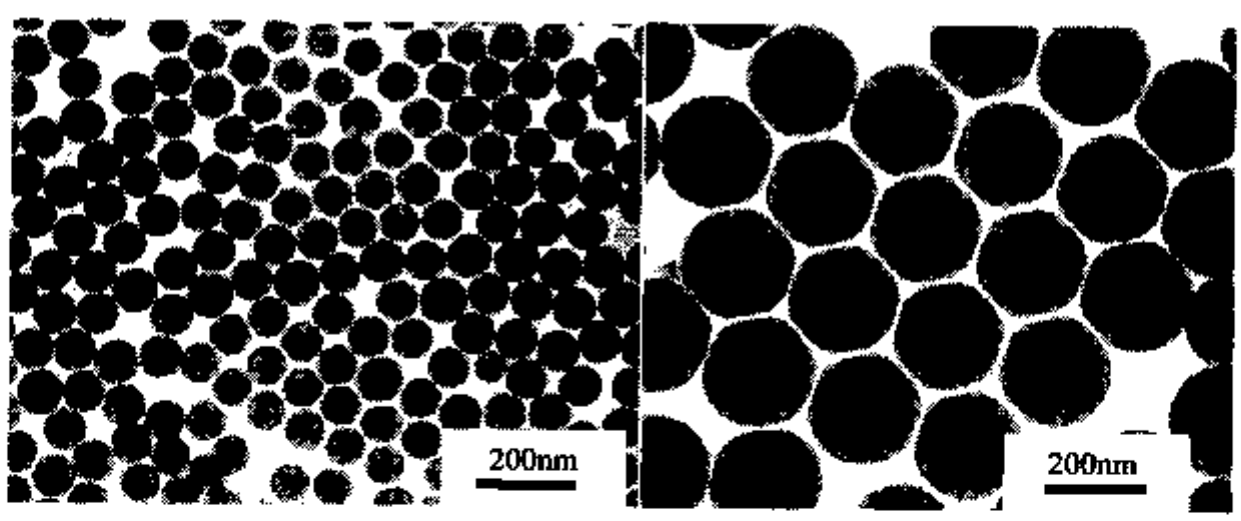


图 6　SiO_2/PS 的核壳微球 TEM 照片[63]

在以往的工作中，我们研究小组通过结合 ATRP 和气/固反应，建立了一种在平面基底上构造纳米微粒/聚合物复合膜层的方法[68]。近来，我们将这种方法拓展到 SiO_2 微球表面，制备了以 CdS 纳米微粒/嵌段聚合物复合膜作为壳层，SiO_2 微球作为核的核壳结构胶体微球[69]。如图 7 所示，首先进行 SiO_2 微球和单体的制备，用 Stöber 方法合成表面富含大量羟基的 SiO_2 微球；以水为溶剂，用 CdO 和甲基丙烯酸合成甲基丙烯酸镉 [$Cd(MA)_2$] 单体；然后，在 SiO_2 微球表面接枝 ATRP 反应的引发剂，以无水甲苯为溶剂，在 SiO_2 微球表面接枝 KH550，使微球表面富含大量的氨基；接下来，在富含氨基的微球表面接枝 2-溴-2-甲基丙酸，使其表面富含 ATRP 反应的引发基团 α-Br。而后，以 DMF 为溶剂，以 CuCl、$CuBr_2$ 和 2，2-二联吡啶为催化剂和配体，用表面富含大量 α-Br 的 SiO_2 微球引发 $Cd(MA)_2$ 聚合，在微球表面形成聚甲基丙烯酸镉 [P-$Cd(MA)_2$] 壳层，即构造出 SiO_2 和 P-$Cd(MA)_2$ 的核壳结构微球 [SiO_2@P-$Cd(MA)_2$]。通过改变催化剂和配体的浓度，P-$Cd(MA)_2$ 的壳层厚度在一定范围内可控。

由于每个 $Cd(MA)_2$ 单体具有两个碳-碳双键，聚合后形成交联体系，因而其具有较高的化学性质、热稳定性和表面硬度。金属离子又为聚合后在聚合物中原位生成无机纳米微粒提供了有利条件。向 SiO_2@P-$Cd(MA)_2$ 核壳微球通入

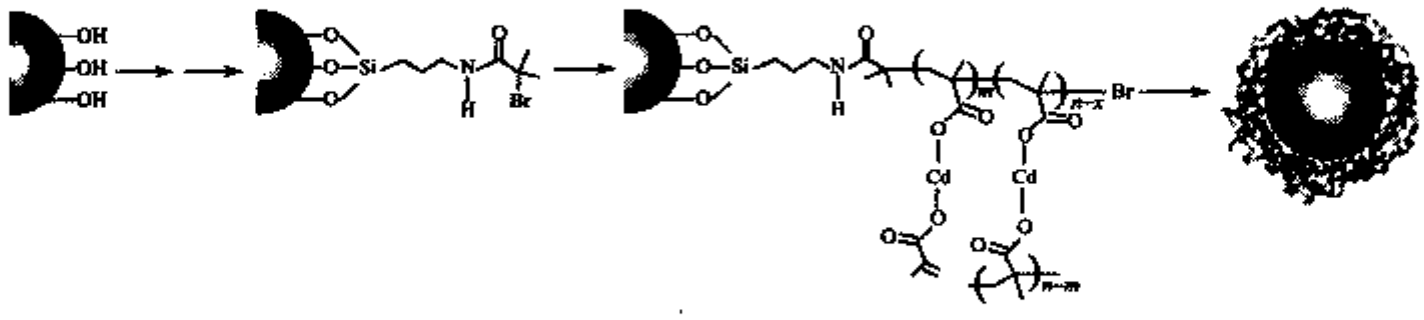


图 7 纳米微粒/聚合物复合膜层包覆的 SiO_2 微球的合成路线[69]

H_2S 气体（图 7 IV），使 Cd 离子在 P-Cd(MA)$_2$ 壳层内原位生成 CdS 纳米微粒，形成内部为 SiO_2 核、外部为 CdS 纳米微粒/聚合物复合壳层的核壳微球。紧密交联的聚合物网络可以阻止膜内生成的无机纳米微粒的聚集，使其均匀分布；纳米微粒表面与聚合物以共价键相连，使纳米微粒稳定地存在于聚合物中。此外，由于 ATRP 反应过程的可控性，可以在 SiO_2 微球表面制备不同成分、结构和功能的壳层。

4.2 中空微球的制备

近年来，构建具有特殊功能与性质的中空胶体微球的研究引起了人们的广泛关注。这些中空微球创造了一类具有独特形态和性质的新材料，在催化反应、可控药物输送、太阳能电池、光子晶体以及低介电常数材料等方面具有广泛的应用前景。

制备中空微球的方法可以分为物理法和化学法。物理法包括渗透溶胀法[70]、溶剂溶胀法[71,72]、吹气插入法[73,74]等；化学法包括油包水乳液聚合法[75]、非溶剂烃类包覆法[76]、普通溶剂中两种聚合物的分离法和模板法等。随着科学技术的进步，一些新颖的方法也被设计出来，构筑了许多具有特色的中空微球，如微乳液聚合法[77]、溶胶凝胶法[78]、高压反应法[79]、水热法[80]等。Suslick 等[81]利用超声化学方法制备了中空的纳米微球和中空纳米晶，为中空微球的合成探索了新的途径。

在上面介绍的方法中，模板法是制备中空微球应用最广、最为有效的方法之一。模板法就是在以无机或有机胶体微球为模板制备的核壳型复合微球的基础上，通过高温煅烧、溶剂刻蚀或溶解等方法除去核，形成空腔，进而获得无机或有机中空微球。随着核壳型胶体微球制备技术的成熟，模板法在近几年的科学研究中发展十分迅速。图 8 为一个经典范例[82]，Kim 等以 SiO_2 微球作为模板，在其表面修饰—SH 基，利用其与 Pd 盐（或其他金属盐）的络合作用，组装了 SiO_2/Pd 的复合微球，再用氢氟酸洗去 SiO_2 核后，得到了具有催化功能的中空 Pd 球。利用氢氟酸刻蚀前文所述的 SiO_2/聚合物核壳微球，我们制备了聚合物

中空微球。图 9（a）、（b）分别为 PS 和聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）中空微球的透射电子显微镜照片。

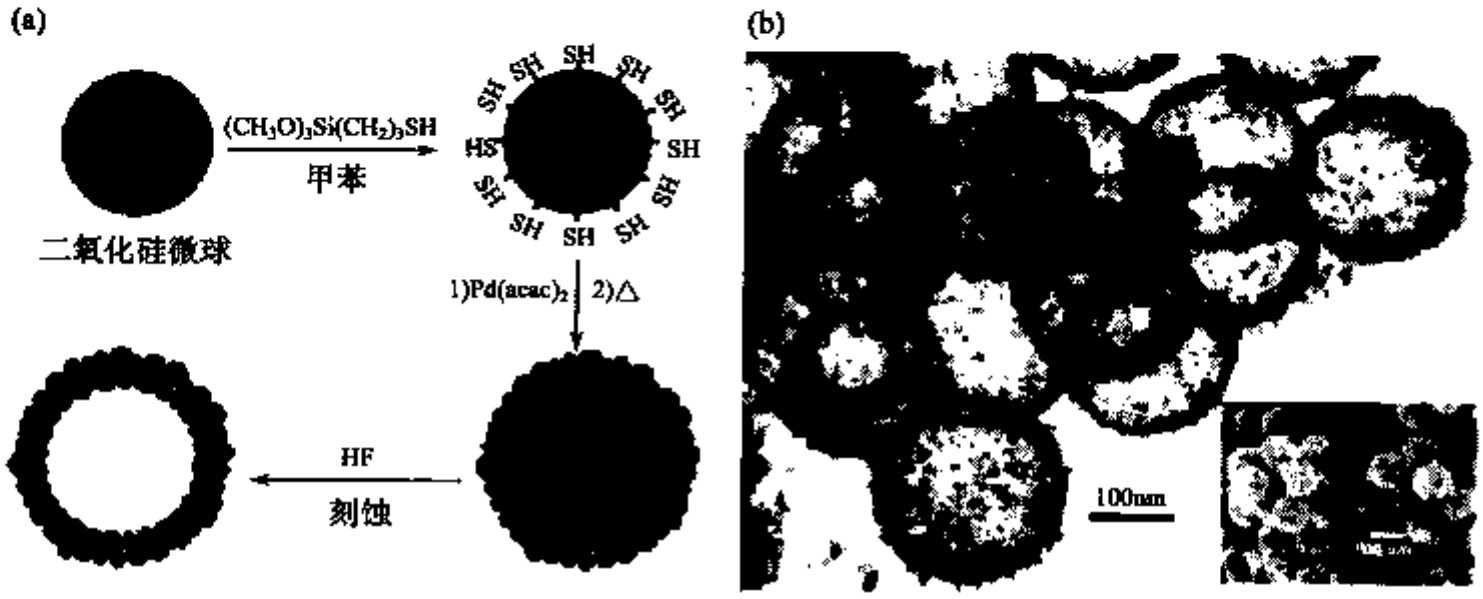


图 8　中空 Pd 微球的制备示意图及 TEM 和 SEM 照片[82]

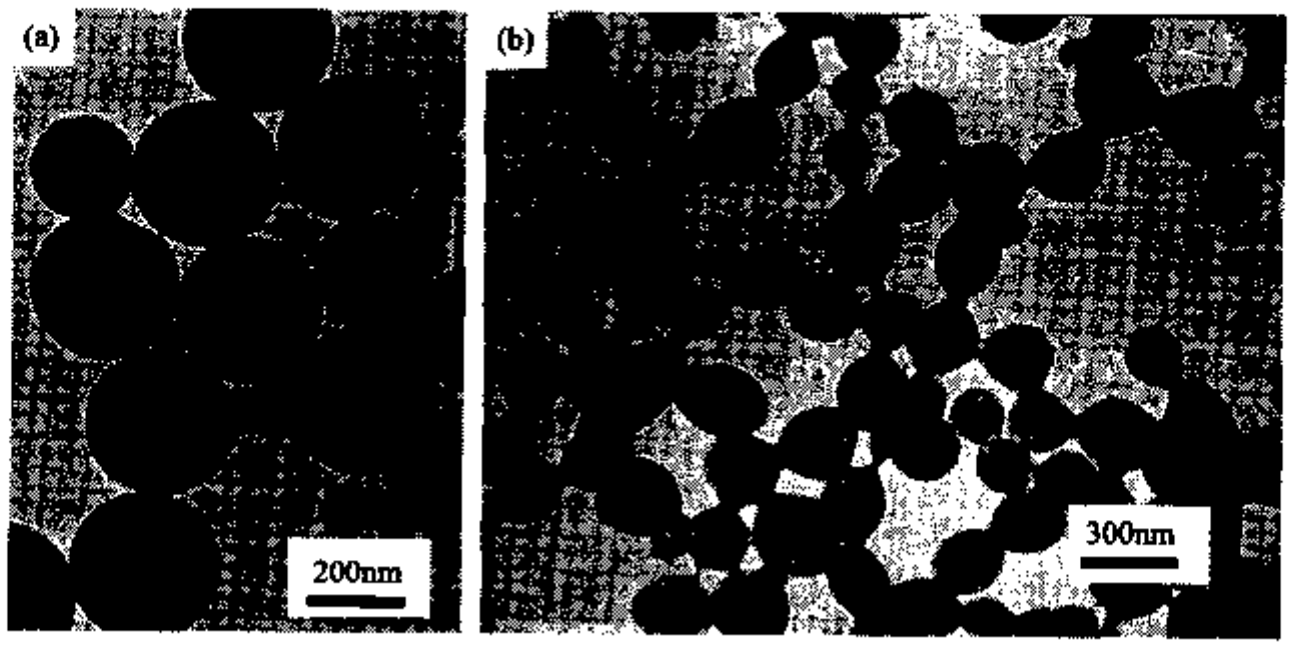


图 9　PS（a）和 PMMA（b）中空聚合物胶体微球的 TEM 照片

赋予中空微球以功能性，是该领域里最具魅力的研究方向，也是这一领域研究的重要目标之一。在多数的中空微球制备合成中，获得的中空微球往往是不具有功能性的，而只是作为不同尺寸的“容器”。随着中空微球制备技术的发展，近年来制备功能性的中空微球已成为科研领域的一大研究热点。中空微球的功能化有两个大的方向：一个是中空微球内、外壁的功能化；另一个是将功能性物质引入中空微球的空腔内，使其具有特殊的功能性。前文提到的利用 LbL 技术制备的复合胶体微球，除去核微球后便得到功能性无机或聚电解质的中空微球[83~87]，这就是内、外壁功能化的一个具有代表性工作（图 10），上面介绍的

中空 Pd 球的合成也属于这类工作。

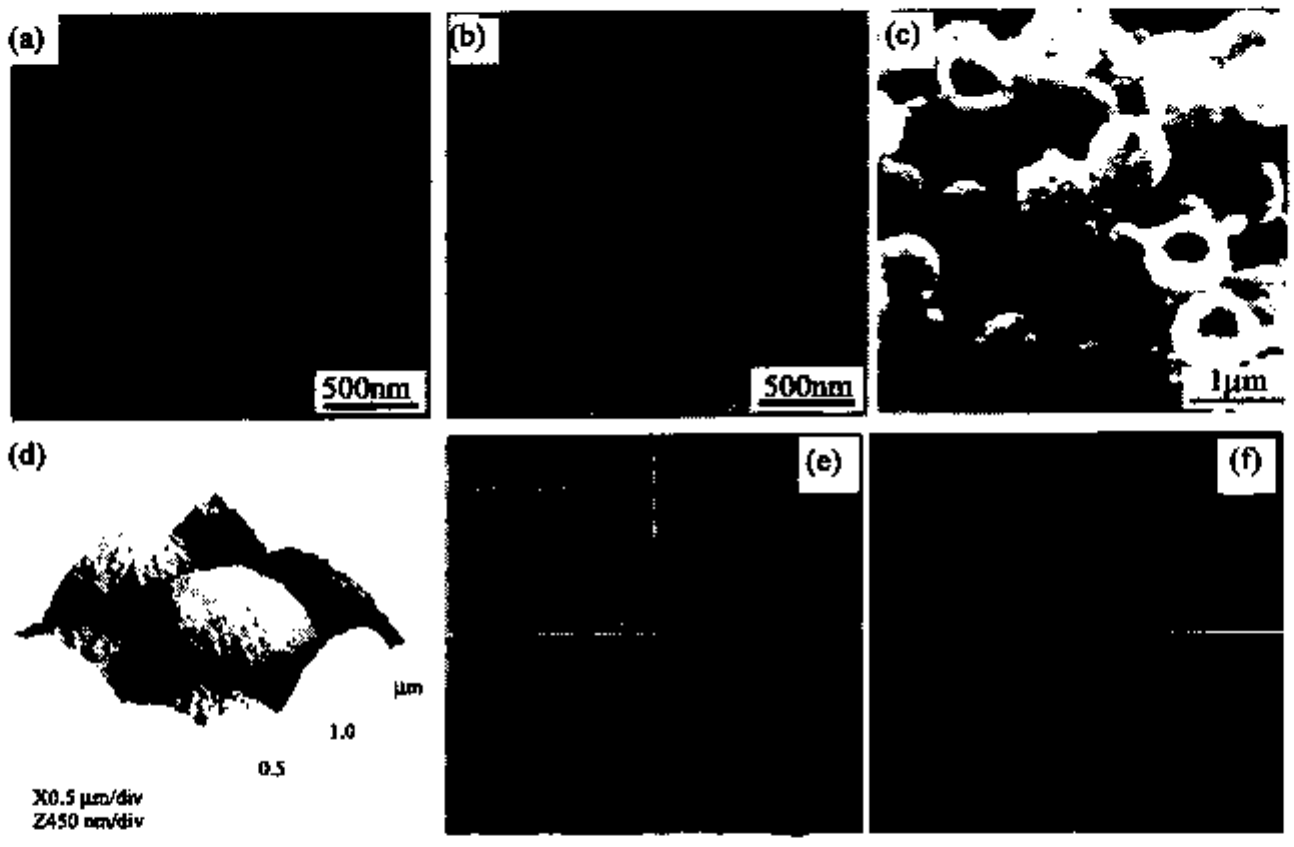


图 10　核壳微球的 TEM（a）照片；刻蚀除去核所得到的中空微球的 TEM（b），SEM（c）和 AFM（d）照片；（e）、（f）为具有不同发光颜色的微囊泡的共聚焦激光扫描显微镜照片（CLSM）[84,85]

4.3　内部具有可移动核的中空微球的制备

内部具有可移动核的中空微球作为一种具有新颖结构与功能的特殊微球，是基于核壳微球和中空微球的制备技术设计出来的。它将两种方法有机地结合在一起，形成的结构是单独用其中任何一种方法都得不到的。然而，由于方法、条件限制等原因，制备具有可移动核的中空微球，尤其是具有可移动核的功能性中空微球的工作进行得较为缓慢。

2003 年，Xia 等在这方面进行了突破性的尝试[88]，合成了内部带有可移动金微粒核的聚合物中空微球。图 11 为他们制备的内部带有可移动核的聚合物中空微球的照片。他们首先利用溶胶凝胶法制备了金/SiO_2 的复合胶体微球，再采用 ATRP 聚合得到金/SiO_2/聚合物的核壳微球，移除 SiO_2 层即可获得内部带有可移动金微粒核的聚合物中空微球。这个方法具有制备功能性中空聚合物微球的普遍意义。同年，Oh 等[89]利用乳化剂法制备了内部带有 Sn 粒子的中空碳微球，该研究是合成具有可移动功能性核的中空无机微球的代表性工作，然而其方法的普适性不高。

我们研究小组利用多种尺寸的单分散的 SiO_2/PS 核壳微球作为模板，通过

不同的处理方法得到了带有可移动 SiO_2 核的中空二氧化钛微球[90]，图 12 为我们的实验过程示意图。

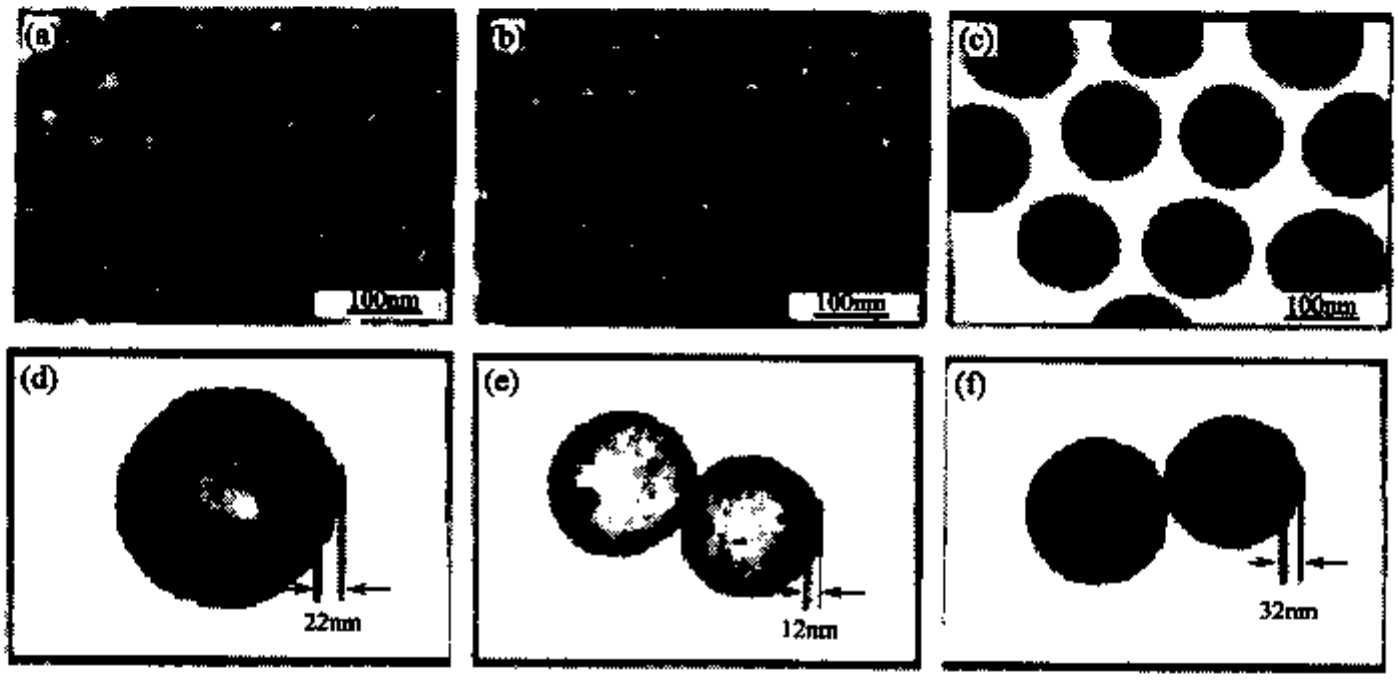


图 11 Au/SiO_2/聚合物核壳微球（a）与内部带有可移动的金微粒核的聚合物中空微球（b）的背散射 SEM 照片；Au/SiO_2/聚合物核壳微球（c）与内部带有可移动的金微粒核的聚合物中空微球（d，e，f，聚合物壳层厚度不同）的 TEM 照片[88]



图 12 制备带有可移动 SiO_2 核的中空的二氧化钛微球的示意图

通过调节模板 SiO_2/PS 核壳微球的尺寸、磺化时间、洗涤方式以及后处理方式，我们制备了不同形貌和尺寸、带有可移动 SiO_2 核的二氧化钛中空微球，并在此基础上尝试了将 Eu 配合物掺杂到二氧化钛壳层中，制备了具有荧光性质的内部带有可移动 SiO_2 核的二氧化钛中空微球。这些带有功能性可移动核的中空微球在构筑双功能性微球、新型催化材料以及光子晶体的研究方面将展现出广阔的应用前景。

5. 小 结

本章概述了功能性聚合物胶体微球在设计合成方面的一些研究进展。功能性胶体微球的制备已经取得了长足的进步，人们已经可以按照自己的需要，有目的

地在胶体微球的表面及内部引入各种功能基团和纳米粒子，从而实现多种功能的复合与集成；同时，我们还可以通过多种途径设计合成具有各种特殊结构的胶体微球，如多孔结构微球、核壳结构微球及中空结构微球等。这些功能性胶体微球在光电器件、生物技术、药物缓释、反应催化以及信息技术等领域有着重要的应用前景。然而，该领域也存在诸多亟待解决的问题，如许多合成路线过于复杂，成本较高，产率偏低，重复性、可控性较差等，这对我们今后的研究工作提出了挑战，同时也指明了方向。此外，功能性胶体微球的应用研究已经成为该领域研究的新热点。随着应用研究的不断深入，必将对微球的设计合成提出新的、更高的要求，从而推动该领域的进一步发展。

参 考 文 献

[1] Xia Y, Gates B, Yin Y, Lu Y. Monodispersed colloidal spheres: old materials with new applications. Adv. Mater., 2000, 12: 693～713

[2] 马光辉，苏志国. 高分子微球与材料. 北京：化学工业出版社，2005. 1

[3] Bourgeat-lami E, Lang J. Encapsultion of inorganic particles by dispersion polymerization in polar media 1. Silica nanoparticles encapsulated by styrene. J. Colloid Interface Sci., 1998, 197: 293～308

[4] Tissot I, Novat C, Lefebvre F, Bourgeat-lami E. SiOH-functionalized polystyrene latexes. A step toward the synthesis of hollow silica nanoparticles. Chem. Mater., 2002, 14: 1325～1331

[5] Braybrook J H, Hall L D. Organic polymer surfaces for use in medicine: Their formation, modification, characterisation and application. Prog. Polym. Sci., 1990, 15: 715～734

[6] Tuncel A, Kahraman R, Piskin E. Monosize polystyrene lattices carrying functional groups on their surfaces. J. Appl. Polym., Sci., 1994, 51: 1485～1498

[7] Ishizu K. Synthesis and structural ordering of core-shell polymer microspheres. Prog. Polym. Sci., 1998, 23: 1383～1408

[8] Brouwer W M, Vegt M V D, Haeren P V. Particle surface characteristics of permanently charged poly (styrene- cationic comonomer) lattices. Eur. polym. J., 1990, 26: 35～39

[9] Davies M C, Lynn R A P, Hearn J, Paul A J, Vickerman J C, Watts J F. Surface chemical characterisation using XPS and ToF SIMS of latex particles prepared by the emulsion copolymerisation of methacrylic acid and styrene. Langmuir, 1996, 12: 3866～3875

[10] Zhang G, Li X, Jiang M, Wu C. Model system for surfactant-free emulsion copolymerization of hydrophobic and hydrophilic monomers in aqueous solution. Langmuir, 2000, 16: 9205～9207

[11] Bruinsma P J, Smith P A, Bunke B C. Dynamic mobility spectra of multicomponent colloidal suspensions. J. Phys. Chem. B, 1997, 101: 8410～8417

[12] Sing C, Pockett G, Zhulina E, Balazs C. Modeling the Interactions between Polymer-Coated Surfaces. J. Phys. Chem. B, 1997, 101: 10614～10624

[13] Zhang J, Coombs N, Kumacheva E. A new approach to hybrid nanocomposite materials with periodic structures. J. Am. Chem. Soc., 2002, 124: 14512～14513

[14] Lovo Y, Antipov A A, Mamaev A, Möhwald H, Sukhorukov G. Urease encapsulation in nanoor-

ganized microshells. Nano Lett., 2001, 1: 125～128

[15] Han M Y, Gao X H, Su J, Nie S M. Quantum dot tagged microbeads for multiplexed optical coding of biomolecules. Nat. Biotechnol., 2001, 19: 631～635

[16] Marinakos S M, Novak J P, Feldheim D L. Gold particles as templates for the synthesis of hollow polymer capsules. control of capsule dimensions and guest encapsulation. J. Am. Chem. Soc., 1999, 121: 8518～8522

[17] Lu Y, Yin Y, Li Z, Xia Y. Synthesis and self-assembly of Au@SiO_2 core-shell colloids. Nano Lett., 2002, 2: 785～788

[18] Ely T O, Amiens C, Chaudret B, Snoeck E, Verelst M, Respaud M, Broto J. Synthesis of nickel nanoparticles: Influence of aggregation induced by modification of polymer chain length on their magnetic properties. Chem. Mater., 1999, 11: 526～529

[19] 陈志民，陈鑫，张恺，崔铁钰，崔占臣，杨柏. 表面富含羧基的单分散交联聚合物微球的快速自组装制备胶体晶的研究. 高等学校化学学报，2004，25：560～564

[20] Chen X, Chen Z, Yang B, Zhang G, Shen J C. Regular patterns generated by self-organization of ammonium-modified polymer nanospheres. J. Colloid. Inter. Sci., 2004, 269: 79～83

[21] Chen X, Cui Z C, Chen Z, Zhang K, Lu G, Zhang G, Yang B. The synthesis and characterizations of monodisperse cross-linked polymer microspheres with carboxyl on the surface. Polymer, 2002, 43: 4147～4152

[22] Chen X, Chen Z, Lu G, Bu W, Yang B. Measuring the swelling behavior of polymer microspheres with different cross-linking densities and the medium-dependent color changes of the resulting latex crystal films. J. Colloid. Inter. Sci., 2003, 264: 266～270

[23] Tuncel A, Piskin E. Nonswellable and swellable poly(EGDMA) microspheres. J. Appl. Polym. Sci., 1996, 62: 789～798

[24] Wironen J, Shen C, Yan J, Batich C. High-precision measurement of the swelling of microspheres. J. Appl. Polym. Sci., 1996, 59: 825～830

[25] Stöber W, Fink A. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. J. Colloid Interface Sci., 1968, 26: 62～69

[26] Nagao D, Anzai N, Kobayashi Y, Gu S, Konno M. Preparation of highly monodisperse poly(methyl methacrylate) particles incorporating fluorescent rhodamine 6G for colloidal crystals. J. Colloid Interface Sci., 2006, 298: 232～237

[27] Ishizu K, Kobayakawa N, Takano S, Tokuno Y, Ozawa M. Synthesis of polymer particles possessing radical initiating sites on the surface by emulsion copolymerization and construction of core-shell structures by a photoinduced atom transfer radical polymerization approach. J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., 2007, 45: 1771～1777

[28] Bai F, Yang X, Huang W. Synthesis of narrow or monodisperse poly(divinylbenzene) microspheres by distillation- precipitation polymerization. Macromolecules, 2004, 37: 9746～9752

[29] Bai F, Yang X, Zhao Y, Huang W. Synthesis of core-shell microspheres with active hydroxyl groups by two-stage precipitation polymerization. Polym Int., 2005, 54: 168～174

[30] Bai F, Yang X, Li R, Huang B, Huang W. Monodisperse hydrophilic polymer microspheres having carboxylic acid groups prepared by distillation precipitation polymerization. Polymer, 2006, 47: 5775～5784

[31] Liu W, Yang X, Xie L. Size-controlled gold nanocolloids on polymer microsphere-stabilizer via interaction between functional groups and gold nanocolloids. J. Colloid Interface Sci., 2007, 313: 494～502

[32] Kang K, Kan C, Du Y, Liu D. Study on soap-free P(MMA-EA-AA or MAA) latex particles with narrow size distribution. Polym. Adv. Tech., 2006, 17: 193～198

[33] Kang K, Kan C, Du Y, Liu D. The generation of void morphology inside soap-free P(MMA-EA-MAA) particles prepared by seeded emulsion polymerization. J. Colloid Interface Sci., 2006, 297: 505～512

[34] Kang K, Kan C, Yeung A, Liu D. The immobilization of trypsin on soap-free P(MMA-EA-AA) latex particles. Mater. Sci. & Eng. C, 2006, 26: 664～669

[35] Ahmad H, Miah M, Pervin M, Rahman M. Composite polymer particles prepared with different amounts of acrylic acid and their usefulness as carriers for biomolecules. Colloid Polym. Sci., 2003, 281: 897～901

[36] Ahmad H, Miah M, Rahman M. Preparation of micron-sized composite polymer particles containing hydrophilic 2-hydroxyethyl methacrylate and their biomedical applications. Colloid Polym. Sci., 2003, 281: 988～992

[37] Fang S, Kawaguchi H. A thermosensitive amphoteric microsphere and its potential application as a biological carrier. Colloid Polym. Sci., 2002, 280: 984～989

[38] Li M, Wang C, Han K, Yang B. Preparation of CdTe nanocrystal-polymer composite microspheres in aqueous solution by dispersing method. Chinese Sci. Bull., 2005, 50: 621～625

[39] Li M, Zhang H, Zhang J, Wang C, Han K, Yang B. Easy preparation and characterization of highly fluorescent polymer composite microspheres from aqueous CdTe nanocrystals. J. Colloid Interface Sci., 2006, 300: 564～568

[40] Radtchenko I L, Sukhorukov G B, Gaponik N, Kornowski A, Rogach A L, Möhwald H. Uniform complete shells in one step. Adv. Mater., 2001, 13: 16884～16887

[41] Gaponik N, Radtchenko I L, Sukhorukov G B, Weller H, Rogach A L. Toward encoding combinatorial libraries: Charge-driven microencapsulation of semiconductor nanocrystals luminescing in the visible and near IR. Adv. Mater., 2002, 14: 879～882

[42] Gaponik N, Radtchenko I L, Gerstenberger M R, Fedutik Y A, Sukhorukov G B, Rogach A L. Labeling of biocompatible polymer microcapsules with near-infrared emitting nanocrystals. Nano Lett., 2003, 3: 369～372

[43] Wang D, Rogach A L, Caruso F. Semiconductor quantum dot-labeled microsphere bioconjugates prepared by stepwise self-assembly. Nano Lett., 2002, 2: 857～861

[44] Chen Y, Ji T, Rosenzweig Z. Synthesis of glyconanospheres containing luminescent CdSe-ZnS quantum dots. Nano Lett., 2003, 3: 581-584

[45] Dubertret B, Skourides P, Norris D, Noireaux V, Brivanlou A, Libchaber A. In vivo imaging of quantum dots encapsulated in phospholipid micelles. Science, 2002, 298: 1759～1762

[46] Guo W, Li J, Wang Y, Peng X. Luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals in dendron boxes: Superior chemical, photochemical and thermal stability. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125, 3901～3909

[47] Wang Y, Li J, Chen H, Peng X. Stabilization of inorganic nanocrystals by organic dendrons. J.

Am. Chem. Soc., 2002, 124: 2293～2298

[48] Dong A G, Wang Y J, Tang Y, Ren N, Yang W L, Gao Z. Fabrication of compact silver nanoshells on polystyrene spheres through electrostatic attraction. Chem. Commun., 2002, 4: 350～351

[49] Dokoutchaev A, James J T, Koene S C, Pathak S, Prakash G K. Thompson M E. Colloidal metal deposition onto functionalized polystyrene microspheres. Chem. Mater., 1999, 11: 2389～2399

[50] Mayer A B R, Grebner W, Wannemacher R. Preparation of silver-latex composites. J. Phys. Chem. B, 2000, 104: 7278～7285

[51] Quaroni L, Chumanov G. Preparation of polymer-coated functionalized silver nanoparticles. J. Am. Chem. Soc., 1999, 121: 10642～10643

[52] Wang Y, Zhang J H, Wang Z, Wang Z, Yang B. PbS nanoparticles/polymer composite aggregates through self-assembly of amphiphilic copolymer containing cross-linked hydrophilic block. Colloids Surf. A, 2007, 292: 159～164

[53] 王莹，王长明，杨柏. 聚甲基丙烯酸甲酯-聚甲基丙烯酸双亲性嵌段共聚物的制备及自组装形态的研究. 高等学校化学学报，2006，27：758～760

[54] 王莹，王占华，张俊虎，张恺，杨柏. 复合在共聚物胶束中的半导体纳米粒子形态的调控. 科学通报，2006，51：1729～1731

[55] Shisho H, Kawahashi N. Titanium compounds as coatings colloid on polystyrene latices and as hollow spheres. Colloid Polym. Sci., 2000, 278: 270～274

[56] Tissot I, Nova, C. Lefebvre F, Bourgeat-Lami E. Hybrid latex particles coated with silica. Macromolecules, 2001, 34: 5737～5739

[57] Percy M J, Barthet C, Lobb J C, Khan M A, Lascelles S F, Vamvakaki M, Armes S P. Synthesis and characterization of vinyl polymer-silica colloidal nanocomposites. Langmuir, 2000, 16: 6913～6920

[58] Perruchot C, Chehimi M M, Delamar M, Lascelles S F, Armes S P. Surface characterization of polypyrrole-coated polystyrene latex by X-ray photoelectron spectroscopy. Langmuir, 1996, 12: 3245～3251

[59] Barther C, Hickey A J, Cairns D B, Armes S P. Synthesis of novel polymer-silica colloidal nanocomposites via free-radical polymerization of vinyl monomers. Adv. Mater., 1999, 11: 408～410

[60] Lascelles S F, Malet F, Mayada R, Billingham N C, Armes S P. Latex syntheses using novel tertiary amine methacrylate-based macromonomers prepared by oxyanionic polymerization. Macromolecules, 1999, 32: 2462～2471

[61] Mandal T K, Fleming M S, Walt D R. Production of hollow polymeric microspheres by surface-confined living radical polymerization on silica templates. Chem. Mater., 2000, 12: 3481～3487

[62] LunaXavier J, Guyot A, Bourgeat-Lami E. Synthesis and characterization of silica/poly(methyl methacrylate) nanocomposite latex particles through emulsion polymerization using a cationic azo initiator. J. Colloid Interface Sci., 2002, 250: 82～92

[63] Zhang K, Chen H T, Chen X, Chen Z M, Cui Z C, Yang B. Monodisperse silica-polymer core-shell microspheres via surface grafting and emulsion polymerization. Macromol. Mater. Eng., 2003, 288: 380～385

[64] Tiarks F, Landfester K, Antonietti M. Silica nanoparticles as surfactants and fillers for latexes made by miniemulsion polymerization. Langmuir, 2001, 17: 5775～5780

[65] Sondi I, Fedynyshyn T, Sinta R, Matijevic E. Encapsulation of nanosized silica by *in situ* polymerization of tert-butyl acrylate monomer. Langmuir, 2000, 16: 9031～9034

[66] Yang Z, Qiu D, Li J. Waterborne dispersions of a polymer-encapsulated inorganic particle nanocomposite by phase-inversion emulsification. Macromol. Rapid Commun., 2002, 23: 479～483

[67] von Werne T, Patten T. Atom transfer radical polymerization from nanoparticles: A tool for the preparation of well-defined hybrid nanostructures and for understanding the chemistry of controlled living radical polymerizations from surfaces. J. Am. Chem. Soc., 2001, 123: 7497～7505

[68] Wang J Y, Chen W, Liu A H, Lu G, Zhang G, Zhang J H, Yang B. Controlled fabrication of cross-linked nanoparticles/polymer composite thin films through the combined use of surface-initiated atom transfer radical polymerization and gas/solid reaction. J. Am. Chem. Soc., 2002, 124: 13358～13359

[69] Cui T Y, Zhang J H, Wang J Y, Cui F, Chen W, Xu F, Wang Z, Zhang K, Yang B. CdS-nanoparticle/polymer composite shells grown on silica nanospheres by atom-transfer radical polymerization. Adv. Funct. Mater., 2005, 15: 481～486

[70] Kowalski A. US Patent. 4427836. 1984

[71] Vogel M. European Patent. 267726. 1988

[72] MAyazaki T. Japanese Patent. 05070512. 1993

[73] MAyazaki T. Japanese Patent. 05070513. 1993

[74] Wu H. US Patent. 5834526. 1998

[75] Kim J, Joe Y, Suh K. Poly(methyl methacrylate) multihollow particles by water in oil in water emulsion polymerization. Colloid Polym. Sci., 1999, 277: 252～256

[76] McDonald C J. US Patent. 4973670. 1990

[77] Jang J, Lee K. Facile fabrication of hollow polystyrene nanocapsules by microemulsion polymerization. Chem. Commun., 2002, 10: 1098～1099

[78] Hah H, Kim J, Jeon B J, Koo S, Lee Y. Simple preparation of monodisperse hollow silica particles without using templates. Chem. Commun., 2003, 14: 1712～1713

[79] Shen G, Chen D, Tang K, Qian Y, Zhang S. Silicon carbide hollow nanospheres, nanowires and coaxial nanowires. Chem. Phys. Lett., 2003, 375: 177～184

[80] Peng Q, Dong Y, Li Y. ZnSe Semiconductor hollow microspheres. Angew. Chem. Int. Ed., 2003, 42: 3027～3030

[81] Dhas N A, Suslick K S. Sonochemical preparation of hollow nanospheres and hollow nanocrystals. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127: 2368～2369

[82] Kim S W, Kim M, Lee W Y, Hyeon T. Fabrication of hollow palladium spheres and their successful application to the recyclable heterogeneous catalyst for Suzuki coupling reactions. J. Am. Chem. Soc., 2002, 124: 7642～7643

[83] Quesada-Pérez M, González-tovar E, Martín-Molina A, Lozada-Cassou M, Hidalgo-Álvarez R. Overcharging in colloids: Beyond the Poisson-Boltzmann approach. Chemphyschem, 2003, 4: 234～248

[84] Gao C, Donath E, Möhwald H, Shen J C. Spontaneous deposition of water-soluble substances into microcapsules: Phenomenon, mechanism, and application. Angew. Chem. Int. Ed., 2002, 41: 3789～3793

[85] Mio C, Marr D W M. Tailored surfaces using optically manipulated colloidal particles. Langmuir, 1999, 15: 8565~8568

[86] Caruso F, Lichtenfeld H, Giersig M, Möhwald H. Electrostatic self-assembly of silica nanoparticle-polyelectrolyte multilayers on polystyrene latex particles. J. Am. Chem. Soc., 1998, 120: 8523~8524

[87] Caruso F, Möhwald H. Protein multilayer formation on colloids through a stepwise self-assembly technique. J. Am. Chem. Soc., 1999, 121: 6039~6046

[88] Kamata K, Lu Y, Xia Y N. Synthesis and characterization of monodispersed core-shell spherical colloids with movable cores. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125: 2384~2385

[89] Lee K T, Jung Y S, Oh S M. Synthesis of tin-encapsulated spherical hollow carbon for anode material in lithium secondary batteries. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125: 5652~5653

[90] Zhang K, Zhang X, Chen H, Chen X, Zheng L, Zhang J, Yang B. Hollow titania spheres with movable silica spheres inside. Langmuir, 2004, 20: 11312~11314

聚合物基碳纳米管复合材料

刘天西

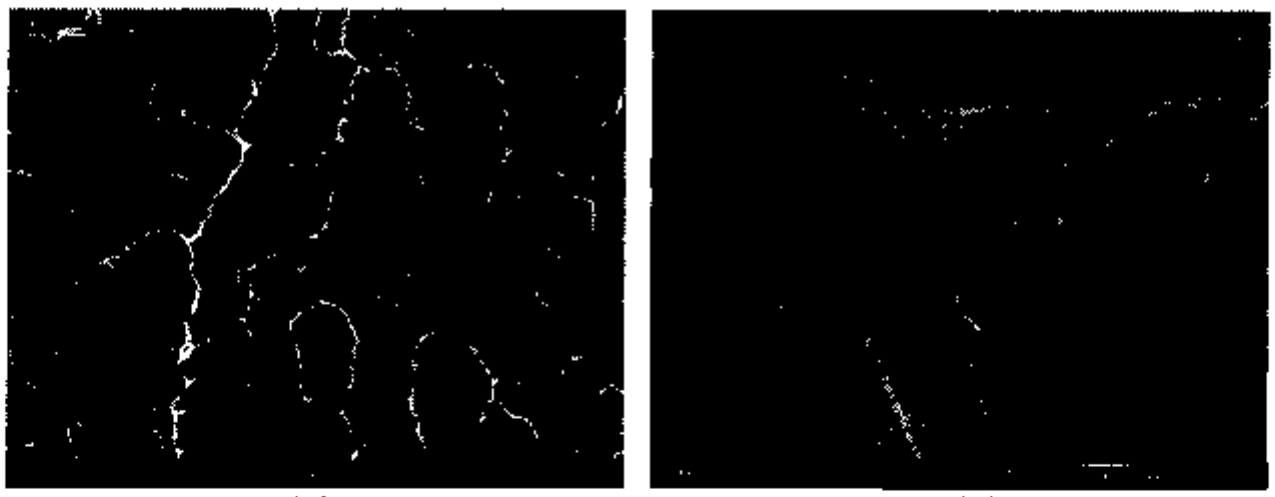
（复旦大学高分子科学系 聚合物分子工程教育部重点实验室　上海　200433）

碳纳米管自 20 世纪 90 年代初被发现以来，因其优异的综合性能而受到学术界和产业界的极大重视。总的来讲，作为结构独特的一维中空“超级”“分子纤维”，碳纳米管除了具有质量轻、长径比高的特点外，还具有优异的力学（如高强、高模而又不失其柔韧性）、独特的热学（如导热及热稳定性能优良）、电学（如可作为金属性导体或半导体材料）和磁学等物理性质以及较好的化学稳定性[1,2]，从而使碳纳米管在各种新型高性能纳米材料领域展示出巨大的潜在应用价值[2,3]。尤其是与传统的炭黑、纳米黏土、纳米二氧化硅、纳米碳酸钙等常用纳米填料相比，碳纳米管具有更加不可比拟的优点，因为可以用其来制备高性能以及多功能的先进聚合物基纳米复合材料，从而有望实现高分子纳米复合材料的高性能化、多功能化及其一体化。另外，碳纳米管与聚合物的结构相似（因可将其看作是由 C—C 共价键相连的特殊“高分子”材料），所以它是一种迄今为止用来制备高性能纳米复合材料的最理想的增强相，有可能对先进聚合物基纳米复合材料综合性能的提升带来一次革命性的飞跃，而此类具有高附加值的高性能、多功能纳米复合材料未来可望在航空航天、汽车制造、建筑、电子电器等高技术领域获得广泛应用。因此，自 1994 年 Ajayan 等首次报道了碳纳米管在环氧树脂基体中的取向排列行为之后[4]，在过去的 10 余年间尤其是近 5 年内，对聚合物基碳纳米管复合材料的研究引起了人们极大的开发兴趣，国际产业界和学术界均投入了大量的精力，仅在此领域内发表的研究论文迄今为止已近千篇[5~15]。

1. 聚合物基碳纳米管复合材料的制备方法及其存在问题

聚合物基碳纳米管复合材料的制备方法主要有以下两种：一种是物理共混，又可分为溶液共混和熔体共混。它是通过机械方式（如剪切力、磁搅拌、超声等），并充分利用经过改性的碳纳米管上的官能团与聚合物基体间的亲和力或空间位阻效应来实现与基体的良好相容性。共混法简单易行，并且便于控制碳纳米管在聚合物基体中的体积分数等因素。但该方法的缺点是往往不易实现碳纳米管

在基体中的均匀分散。因此，通常根据聚合物基体的种类和性质，有针对性地对碳纳米管进行表面修饰和化学改性，从而可改善其在基体中的分散性。其中，熔体共混法是将碳纳米管与熔融的热塑性聚合物相混合的方法，一般是采用常规的加工技术，如挤出、密炼、注塑和吹塑等。例如，图 1（a）为经强氧化酸修饰过的多壁碳纳米管通过熔融密炼的加工方法，使其非常均匀地分散在尼龙 6 基体中的扫描电镜照片；另外，从样品断面的显微形貌来看，碳纳米管与聚合物基体之间有非常强的界面黏结作用，如图 1（b）所示。因此，所制备的纳米复合材料的力学性能比纯尼龙 6 有了显著提高[16,17]。



(a) (b)

图 1 多壁碳纳米管在尼龙 6 基体中的均匀分散（a）以及碳纳米管与基体间的强界面黏结（熔体共混法）（b）

熔体共混法加工速度快、方便，易于实现工业化生产，并且有可能在一定程度上实现碳纳米管在聚合物基体中的取向排列，而且该方法无须溶剂，不会有溶剂残留，因此是一种较为环境友好的制备纳米复合材料的方法，但它也是一种原料消耗量较大的加工方法。目前，由于碳纳米管的价格尚比较高，通常样品量不大，因此熔体共混法在使用上有一定的局限性。该方法的另一缺点是，在高温或高剪切速率下不但会导致聚合物材料的热降解问题，而且也会在一定程度上对碳纳米管的自身结构造成破坏，从而影响所得制品的最终性能；另外，使用熔体共混法通常无法获得碳管含量较高（往往低于百分之几的质量分数）的纳米复合材料，因为在高碳管含量时，不但碳管在聚合物基体中的团聚现象加剧，而且通常会导致复合材料的熔体黏度过高，这无疑对材料的加工成型十分不利。所以，熔体共混法往往仅限于在低碳管含量范围内使用。溶液共混法是将聚合物和碳纳米管均匀分散于一定的溶剂中，然后使溶剂挥发，从而获得复合材料的方法，此方法常常用来制备纳米复合材料的薄膜。其优势在于它提供了一个低黏度的环境，有利于碳纳米管在基体中的分散，因此该方法在热塑性和热固性聚合物纳米复合材料的制备和加工中应用较广。显然，使用该方法可以实现碳纳米管在聚合物基

体中的高填充，但同时又不可避免地面临在过高含量时碳纳米管的团聚问题。由于溶液共混法需要使用溶剂，特别是有机溶剂，因此它并不是一种环境友好的方法，而且溶剂的回收以及其本身也将大大增加生产成本，并且残留的溶剂也有可能会影响材料的性能。另外，使用溶液共混法时，在溶剂慢挥发过程中，碳纳米管有时会倾向于凝聚，从而导致其在聚合物基体中的不均匀分布。

另一种制备聚合物基碳纳米管复合材料的方法是原位聚合法。该方法是将碳纳米管与聚合物的单体进行混合，然后在一定的条件下进行聚合得到复合材料。它是一种改善碳纳米管在聚合物基体中分散程度以及增强二者界面相互作用的有效方法，其主要优点是可以获得在分子尺度上的增强效果。与溶液共混一样，功能化的碳纳米管能提高其在液体（单体、溶剂等）中的分散性，从而使其在复合材料中的分散性更佳。此外，原位聚合法可使聚合物与功能化的碳纳米管之间通过各种缩聚反应而产生共价键，即利用碳纳米管表面的官能团参与聚合反应，或者利用引发剂打开碳纳米管的π键，使其参与聚合过程从而实现其与聚合物基体的良好相容。目前，这些方法已经广泛应用于制备聚合物基碳纳米管复合材料。文献中关于环氧树脂/碳纳米管复合材料的大多数报道都是采用原位聚合法制备的[15,18]。例如，图 2 为碳纳米管在环氧树脂基体中的分散情况[15]。从图 2（a）中复合材料的断裂面形貌可以明显看到，由于碳管与基体间弱的界面相互作用，在受力时引起碳管的滑移（slippage），从而导致典型的碳管从基体中的拔出（pullout）现象；在图 2（b）的复合材料体系中，由于碳管与基体间强的界面黏结力，致使碳管在受力时不是从基体中被拔出而是发生了断裂。虽然原位聚合法具有上述优点，但需要注意的是，经化学改性后形成的反应基团可能会影响聚合物的聚合度（或交联度），即相对分子质量，而且随聚合反应的进行，反应介质的黏度也会增加，原位聚合反应的进程会因此而受到限制。另外，该聚合过程较为繁琐，对于工厂而言是生产成本较高，而对于实验室来说则是产量难以提高。

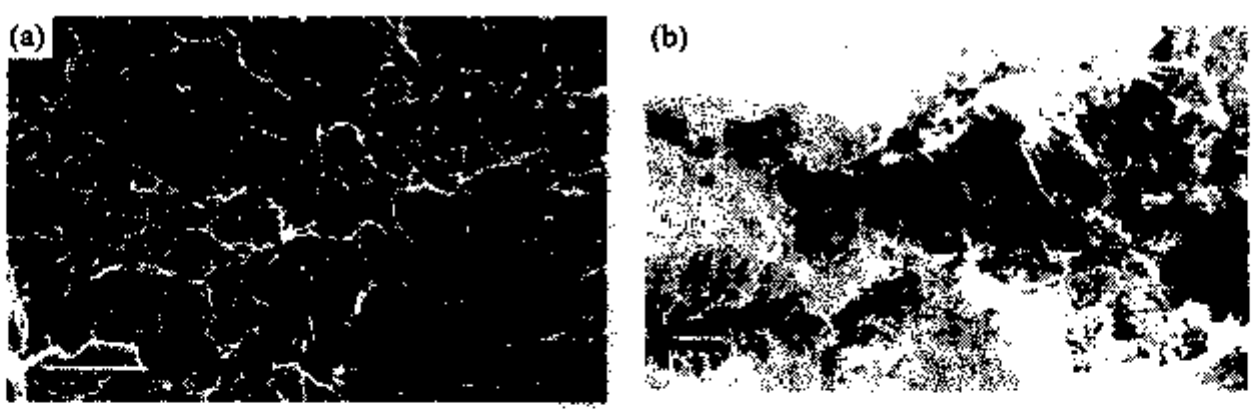


图 2　碳纳米管在环氧树脂基体中的分散情况以及二者之间的界面相互作用

（a）弱界面黏结；（b）强界面黏结

（原位聚合法）

此外，文献中尚有很多其他制备聚合物基碳纳米管复合材料的方法被相继报道，如乳胶技术（latex technology）[19]、固态机械化学粉碎法（solid-state mechanochemical pulverization）[20]、凝结纺丝法（coagulation spinning）[21]等。这些新型的制备碳纳米管复合材料的方法各具特色和优、缺点，并均处在不断完善的过程中。但无论采用何种制备方法，其主要目的或最终目的是为了实现碳纳米管在聚合物基体中的均匀分散（或排列取向）以及碳管与基体间的强界面相互作用，以期获得综合性能优异的纳米复合材料[22]。

2. 影响聚合物基碳纳米管复合材料性能的主要因素

根据所制备的聚合物基碳纳米管复合材料的用途可以细分为结构型碳纳米管复合材料和功能型碳纳米管复合材料，以及单壁碳纳米管复合材料和多壁碳纳米管复合材料。但无论是何种碳纳米管复合材料，想要获得性能优异的高性能聚合物基复合材料，往往需要解决如下两个关键性问题：碳纳米管在聚合物基体中的分散（或定向排列）；碳纳米管与聚合物基体之间的界面相互作用（以实现从基体到碳纳米管的有效应力传递，从而真正起到增强作用）。除这两个问题之外，聚合物基碳纳米管复合材料的各项性质还受其他诸多因素影响，它们包括：所用聚合物基体的种类及性质；碳纳米管的制备方式和工艺；碳纳米管的纯化方式；经修饰或改性后碳纳米管表面的化学性质；碳纳米管中杂质的种类及数量；碳纳米管的含量；碳纳米管种类（单壁/多壁）、碳纳米管的尺寸大小（长径比）、手性结构以及缺陷含量等自身结构参数；复合材料中碳纳米管的存在形态（呈单个孤立的存在状态还是呈捆束状等）；碳纳米管的引入对聚合物基体结构和形态的影响等。显然，以上各种因素的变化均会引起纳米复合材料性能的显著差异。因此，即使是对于同一个聚合物基体，可能由于所使用的多壁或单壁碳纳米管的纯度、结构参数（甚至原料来源）等诸多因素的不同，很可能会导致所得复合材料的性能在不同的实验室或对于不同的研究人员来讲往往存在极大的差异，正因为如此，文献中散落的有关聚合物基碳管复合材料的很多实验数据和结果存在明显的不一致性，某些实验数据也无法重复，从而使准确理解和建立聚合物基碳纳米管复合材料的制备—结构—性能之间的关系规律往往变得非常困难，这无疑是在该领域中人们所面临的最大挑战[5,23]。下面就上述影响碳纳米管复合材料性能的几种主要因素做一简单讨论。

由于碳纳米管的直径小，表面能大，因此其自身很容易发生团聚，从而影响它在聚合物中的均匀分散，致使复合材料的性能尤其是力学性能变差。因此，碳纳米管在聚合物基体中的分散情况就显得极为重要。影响碳管在基体中分散情况的主要因素有如下几种。碳管在生长过程中的自相缠结以及碳管之间的范德华力

相互作用均严重影响其在基体中的分散状态，前者可通过选用适当的碳纳米管制备方法来加以部分克服。例如，虽然采用化学气相沉积法制备的碳纳米管因晶化程度低而往往含有较多的结构缺陷，但此方法简单经济，所得碳管产物具有多种形态（如粉末、膜或管状物），而且结构和形态较为疏松，因此在外力（如高剪切）作用下易于分散开来[16,17]；采用电弧法和激光烧蚀法制备的碳纳米管虽然质量高、缺陷少（因其是在高温下反应生成），但所得产物往往较为致密，这无疑为其在聚合物基体中的均匀分散带来了不利的影响。

改善碳纳米管在聚合物基体中分散状况的最有效方法是对其进行化学改性或功能化修饰，这样做既可以极大提高其在有机溶剂中（甚至是水中）的溶解性，从而大大拓宽其应用范围和应用领域，又可以显著改善其与聚合物基体之间的相容性和界面相互作用。碳纳米管的功能化大致可分为两类：一类是非共价修饰；另一类是表面功能基团的共价修饰。非共价修饰是对碳纳米管进行物理吸附和包裹，因此该方法可以使碳纳米管的结构和性质保持下来而不被破坏。疏水相互作用、碳纳米管和表面活性剂之间的 π-π 相互作用以及超分子络合作用等是非共价修饰的主要作用机理。非共价修饰又包括表面活性剂支配的分散作用和聚合物支配的分散作用。前者采用表面活性剂对碳纳米管进行物理吸附和作用，从而达到分散的效果。后者则认为聚合物覆盖的作用面积更大从而有更强的表面吸附作用。目前，已有多种阴、阳离子聚合物被发现可以用来包覆和分散碳纳米管[24]。但是，表面活性剂的使用往往会降低碳纳米管彼此间的亲密接触，从而致使碳管之间形成导电通道或网络的可能性降低；另外，对碳纳米管的过度包覆（wrapping 或 coating）将在其表面形成某些绝缘层。毫无疑问，这些因素对于聚合物复合材料导电性能的提高均是非常不利的。

共价修饰是在碳纳米管的管壁上或两端直接共价地键接上一些适当的功能基团。通过此方法可以改善碳管的溶解性，提高其分散度，并显著改善其与聚合物基体之间的界面相互作用。共价修饰又包括酰胺化、酯化、自组装修饰、氟化、还原、重氮化以及自由基反应等多种方法。对于碳管表面进行功能基团的共价修饰，其最大意义可能在于它提供了一种调控碳纳米管与聚合物基体间界面强度或界面性质，从而有望最大化地实现载荷从基体到碳管的应力传递，并进一步达到优化复合材料各项性能的有效方法。但是，共价功能化方法（如使用液相或气相氧化法来提纯和修饰碳管时）的一个最大缺点是它极大地破坏了碳纳米管的 π 共轭结构。碳管的这种结构改变对材料的力学性质或热学性质的影响可能是十分有限的，但对于其电学或光学性能的影响却可能是非常显著的，因为每一个共价功能点都会散射电子或成为猝灭点，致使其自身的电子或光子输运等性能均大大降低[5]。因此，如何在对碳纳米管进行表面修饰或功能化来改善其溶解性和分散性的同时，尽量不破坏或少破坏其自身的固有结构和力学性能的完整性，这无疑是

一个十分重要的研究课题和人们所面临的巨大挑战。

除了实现碳纳米管在聚合物基体中的均匀分散之外，如何提高二者之间的界面相互作用以期实现载荷或应力从聚合物基体到碳管的有效传递，也是获得高性能纳米复合材料的关键环节之一。通常，载荷从基体到碳纳米管的传递机理一般包括如下几种[5,14]：基体与碳管之间的范德华作用力和静电力；碳纳米管与基体间热膨胀系数的不一致所导致的应力/扭曲；基体与碳管间的微机械连锁（micromechanical interlocking）（但如果碳纳米管的表面在原子尺度上非常光滑的话，此项通常可忽略不计[14,15]）；基体与碳管之间的化学键接（但在很多情况下无法判断其是否真正存在）。因此，当使用直径小或长径比高的碳纳米管作为聚合物基体的增强相时，往往可以获得较大的范德华作用力；如果能实现碳纳米管与聚合物分子链之间有效和充分的“链缠结”（entanglements），从而达到限制彼此运动的目的，也将有利于从基体到碳管的有效应力传递；此外，若能在不显著破坏碳管自身结构的前提下，对其进行“可控的”表面修饰或功能化，使其与聚合物基体之间发生键合或缠结来改善二者间的界面相互作用，也可获得很好的界面载荷转移效果，并可避免出现如图 2（a）所示的碳管从基体中被拔出的不利现象，从而有效提高复合材料的力学性能。

通常，理论与实验结果之间的差异主要来自于碳纳米管在基体中的不均匀分散以及从基体到碳管的较差的应力转移。这是因为，即使只有少量的碳管团聚，都会影响或抵消来自碳管的直径减小或长度增加所产生的积极贡献[5]。Schadler 等[18]和 Ajayan 等[25]还发现，组成碳管的石墨烯片层在多壁碳纳米管内的管壁间或单壁碳纳米管的捆束内的滑移，均会使聚合物基碳纳米管复合材料的应力传递受到较大的限制。因此，如何真正实现单壁碳纳米管在聚合物基体中的单个分散，无疑是获得力学性能优异的纳米复合材料的关键。单壁碳纳米管之间的相互结合能很高，所以其往往以捆束状存在，并不易将其很好地分散开来，除非借助于外力（如超声）来实现。

由于碳纳米管具有高的长径比，所以它们易于在外场作用下发生取向排列。如何实现碳管在聚合物基体中的取向，并获得具有各向异性物理性能的纳米复合材料，将具有十分重要的理论意义和实用价值[5]。碳纳米管可以在复合材料的制备过程中或制备之后通过机械拉伸[26]、旋转成膜[27]、溶液纺丝和熔体纺丝[28]以及电纺丝[29~32]等方法来实现其在聚合物基体中的取向，其中，后两种方法可获得碳管取向度很高的纳米复合材料。在对熔体纺丝的研究中，Haggenmueller 等发现[28]，碳纳米管的取向度随其直径的减小而增加，随碳管含量的增加而减小。另外，原位聚合反应也可以在外场（如磁场）的存在下进行，而碳纳米管-单体悬浮液的黏度将会影响其在复合材料中的取向度[33]。

利用碳纳米管独特的电、热、磁等物理性能可以制备功能性纳米复合材料，

如所得的导电性复合材料在静电消散、静电涂覆、电磁干扰屏蔽、印刷电路板以及透明导电涂料等领域均有着极大的潜在应用价值。由于分散均匀的碳纳米管通常比团聚的碳纳米管具有较大的长径比，因此碳管在基体中的分散越好，其浸透极限（percolation threshold）值一般越小。也有人发现，碳管的轻微团聚现象可以增加碳管之间的局部相互作用从而使复合材料具有较低的阈值。此外，碳纳米管在基体中的排列取向对复合材料的导电性和阈值有显著影响。当碳管在复合材料中高度排列取向时，与碳管无规取向时相比，其管间有着较少的相互接触，从而导致材料的导电性能降低，阈值变大[34]。有着良好导热性能的聚合物纳米复合材料在印刷电路板、连接器、热界面材料、热接收器等其他高性能热控系统方面具有潜在的应用前景。另外，由于碳管的加入可以增加聚合物纳米复合材料的热稳定性，所以碳纳米管可以作为一种有效的阻燃剂。Kashiwagi 等的研究表明[35,36]，在单壁碳纳米管、多壁碳纳米管、碳纳米纤维以及碳黑颗粒中，单壁碳纳米管的阻燃性能最佳，多壁碳纳米管次之。他们认为，这可能是由于形成了一层具有保护性能的、独立存在的纳米管结构，从而对内层的复合材料起到了热屏蔽的保护作用，致使复合材料的阻燃能力增强。另外，他们还发现复合材料的阻燃性能随碳管分散性、碳管含量以及碳管长径比的增加而增强。

3. 聚合物基碳纳米管复合材料研究领域所面临的挑战与主要的基本科学问题

综上可以看出，虽然人们目前在碳纳米管及其聚合物基纳米复合材料方面已经取得了明显的研究进展，但是在此新兴的科学领域中仍然存在许多未解决的问题，人们尚面临诸多的挑战。例如，就碳纳米管自身而言，虽然在其进行大规模生产方面人们已经取得了可喜的突破，但是如何实现低成本、高质量、高纯度的碳纳米管的大规模可控生长与制备（如直径、手性、长度、缺陷等结构参数可控）仍是制约该领域快速发展以及碳纳米管最终走向广泛应用的瓶颈问题。具体到聚合物基碳纳米管复合材料，未来人们可能仍需要在如下主要的基本科学问题和研究方向上开展更系统、更深入的基础研究与应用开发：

（1）如何在保持碳纳米管自身结构的同时，成功解决碳管的自身团聚问题从而实现碳纳米管在聚合物基体中的均匀、单个分散；如何实现碳纳米管按预定方向的高度排列取向；外场诱导取向的碳管对复合材料结构和性能各向异性的影响有哪些；如何进一步改进复合材料的制备方法，以期获得高碳管含量的高性能纳米复合材料。

（2）如何调控碳纳米管与聚合物基体之间的界面性质，并在分子水平上研究和理解碳管-基体间界面相互作用的机理，并进一步优化其界面性质从而最大限

度地实现复合材料的高性能化和多功能化；如何科学地和定量地描述碳管在聚合物基体中的分散状态以及二者之间的界面相互作用；鉴于此，碳纳米管的表面可控修饰与功能化仍将是未来该领域中的研究重点与热点。

(3) 如何在多重尺度上深入和系统研究碳纳米管各个结构参数（如碳管种类、手性、纯度、尺寸或长径比、缺陷及缺陷密度、表面性质等）以及其他因素（如碳管含量、分散和取向形态、聚合物基体性质等）对复合材料性能的影响规律。

(4) 应系统研究和深入理解聚合物基碳管复合材料的形变、断裂、增强和增韧机理（有关这方面的研究工作以及相关数据目前尚十分有限），并最大限度地同时实现聚合物基碳管复合材料的增强与增韧的双重目标。

(5) 如何在分子水平上研究和理解碳纳米管的引入对聚合物分子链的微观结构、形态、动力学以及宏观性质的影响和变化规律。

(6) 迄今为止，聚合物基碳管复合材料的研究主要集中在机械性能的增强以及导电复合材料的研发方面，而对其光学、导热、阻燃、热电材料等方面的基础研究与应用研究明显不足。

(7) 应系统研究聚合物基碳管复合材料的加工流变学行为，建立和完善复合材料的制备与加工-结构与形态-性能之间的关系规律。

(8) 如何利用已有的传统纳米或微米填料或添加剂来制备基于碳纳米管的新型杂化颗粒，从而实现其在聚合物基体中的分散以及与聚合物基体产生强的界面相互作用，并进一步实现复合材料的高性能化与多功能化及其一体化。例如，可将碳纳米管催化生长在纳米黏土的表面，从而实现二者的“共剥离”并获得新型的杂化体增强材料，如图 3 所示[37]；也可将碳管生长在碳纤维或不同的陶瓷颗粒上来制备多尺度的杂化体材料[38~40]，并将其应用于聚合物基体中，以期获得高性能及多功能的复合材料。

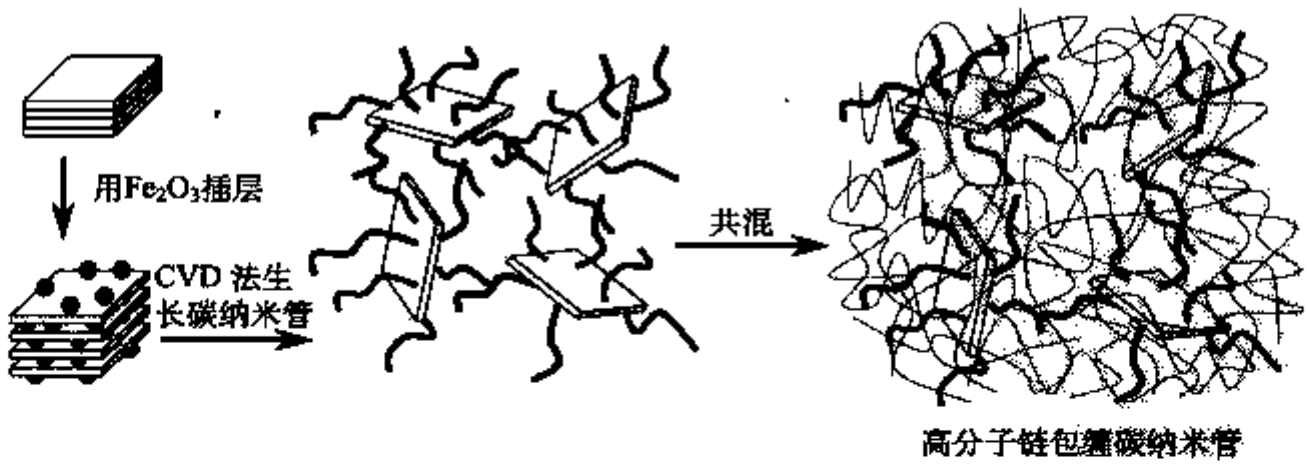


图 3 将碳纳米管催化生长于纳米黏土表面以实现二者的“共剥离”，并将所得杂化颗粒应用于聚合物基体中来制备新型高性能、多功能复合材料

总之，如何实现高性能、多功能的聚合物基碳纳米管复合材料的大规模生产和产业化是该领域科研人员的最高追求与终极目标。如上所述，虽然人们在聚合物基碳纳米管复合材料领域已经开展了大量卓有成效的研究工作，但是鉴于碳管自身结构与性能的独特性，散落于文献中的大部分数据与结果尚十分凌乱和没有明显的规律。目前，人们尚需将实验与理论相结合，以进一步建立和完善此类纳米复合材料的制备/加工-纳观或微观结构和形态-宏观性质或性能之间的关系规律。在此基础上，深入研究和系统控制在制备和加工该类复合材料的过程中所产生的微结构和形态及其对材料性能的影响，以便进一步促进新型高性能和多功能纳米复合材料的设计与开发。因此，挑战与机遇并存，但聚合物基碳纳米管复合材料必将有更加光明的未来和极为可观的应用前景。

参 考 文 献

[1] Tasis D, Tagmatarchis N, Bianco A, Prato M. Chemistry of carbon nanotubes. Chem Rev, 2006, 106 (3): 1105～1136

[2] Sun Y-P, Fu K F, Lin Y, Huang W J. Functionalized carbon nanotubes: Properties and applications. Acc Chem, 2002, 35 (12): 1096～1104

[3] Ajayan P M, Zhou O Z. Applications of carbon nanotubes. Topics Appl Phys, 2001, 80: 391～425

[4] Ajayan P M, Stephan O, Colliex C, Trauth D. Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin-nanotube composite. Science, 1994, 265 (5176): 1212～1214

[5] Moniruzzaman M, Winey K I. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. Macromolecules, 2006, 39 (16): 5194～5205

[6] Coleman J N, Khan U, Gun'ko Y K. Mechanical reinforcement of polymers using carbon nanotubes. Adv Mater, 2006, 18 (6): 689～706

[7] Coleman J N, Khan U, Blau W J, Gun'ko Y K. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites. Carbon, 2006, 44 (9): 1624～1652

[8] Xie X L, Mai Y W, Zhou X P. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review. Mater Sci Eng R, 2005, 49 (4): 89～112

[9] Velasco-Santos C, Martinez-Hernandez A L, Castano V M. Carbon nanotube-polymer nanocomposites: The role of interfaces. Composite Interfaces, 2005, 11 (8～9): 567～586

[10] Andrews R, Weisenberger M C. Carbon nanotube polymer composites. Current Opinion in Solid State Mater Sci, 2004, 8 (1): 31～37

[11] Li L X, Li F, Ying Z, Yang Q H, Cheng H M. Carbon nanotube/polymer functional composites. New Carbon Mater, 2003, 18 (1): 69～74

[12] Thostenson E T, Ren Z F, Chou T W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: A review. Compos Sci Technol, 2001, 61 (13): 1899～1912

[13] Bokobza L. Multiwalled carbon nanotube elastomeric composites: A review. Polymer, 2007, 48 (17): 4907～4920

[14] Du J H, Bai J, Cheng H M. The present status and key problems of carbon nanotube based polymer composites. eXPRESS Polym Lett, 2007, 1 (5): 253～273

[15] Ajayan P M, Tour J M. Nanotube composites. Nature, 2007, 447 (7148): 1066～1068

[16] Liu T X, Phang I Y, Shen L, Chow S Y, Zhang W D. Morphology and mechanical properties of multiwalled carbon nanotubes reinforced nylon-6 composites. Macromolecules, 2004, 37 (19): 7214～7222

[17] Zhang W D, Shen L, Phang I Y, Liu T X. Carbon nanotubes reinforced nylon-6 composite prepared by simple melt-compounding. Macromolecules, 2004, 37 (2): 256～259

[18] Schadler L S, Giannaris S C, Ajayan P M. Load transfer in carbon nanotube epoxy composites. Appl Phys Lett, 1998, 73 (26): 3842～3844

[19] Regev O, ElKati P N B, Loos J, Koning C E. Preparation of conductive nanotube-polymer composites using latex technology. Adv Mater, 2004, 16 (3): 248～251

[20] Xia H S, Wang Q, Li K S, Hu G H. Preparation of polypropylene/carbon nanotube composite powder with a solid-state mechanochemical pulverization process. J Appl Polym Sci, 2004, 93 (1): 378～386

[21] Vigolo B, Penicaud A, Coulon C, Sauder C, Pailler R, Journet C, Bernier P, Poulin P. Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes. Science, 2000, 290 (5495): 1331～1334

[22] Baughman R H, Zakhidov A A, de Heer W A. Carbon nanotubes-the route toward applications. Science, 2002, 297 (5582): 787～792

[23] Balazs A C, Emrick T, Russell T P. Nanoparticle polymer composites: Where two small worlds meet. Science, 2006, 314 (5802): 1107～1110

[24] Wang J, Musameh M, Lin Y H. Solubilization of carbon nanotubes by Nation toward the preparation of amperometric biosensors. J Am Chem Soc, 2003, 125 (9): 2408～2409

[25] Ajayan P M, Schadler L S, Giannaris C, Rubio A. Single-walled carbon nanotube-polymer composites: Strength and weakness. Adv Mater, 2000, 12 (10): 750～753

[26] Jin L, Bower C, Zhou O. Alignment of carbon nanotubes in a polymer matrix by mechanical stretching. Appl Phys Lett, 1998, 73 (9): 1197～1199

[27] Safadi B, Andrews R, Grulke E A. Multiwalled carbon nanotube polymer composites: Synthesis and characterization of thin films. J Appl Polym Sci, 2002, 84 (14): 2660～2669

[28] Haggenmueller R, Zhou W, Fischer J E, Winey K I. Production and characterization of polymer nanocomposites with highly aligned single-walled carbon nanotubes. J Nanosci Nanotechnol, 2003, 3 (1～2): 105～110

[29] Ge J J, Hou H Q, Li Q, Graham M J, Greiner A, Reneker D H, Harris F W, Cheng S Z D. Assembly of well-aligned multiwalled carbon nanotubes in confined polyacrylonitrile environments: Electrospun composite nanofiber sheets. J Am Chem Soc, 2004, 126 (48): 15754～15761

[30] Gao J B, Yu A P, Itkis M E, Bekyarova E, Zhao B, Niyogi S, Haddon R C. Large-scale fabrication of aligned single-walled carbon nanotube array and hierarchical single-walled carbon nanotube assembly. J Am Chem Soc, 2004, 126 (51): 16698～16699

[31] Hou H Q, Ge J J, Zeng J, Li Q, Reneker D H, Greiner A, Cheng S Z D. Electrospun polyacrylonitrile nanofibers containing a high concentration of well-aligned multiwall carbon nanotubes. Chem Mater, 2005, 17 (5): 967～973

[32] Ko F, Gogotsi Y, Ali A, Naguib N, Ye H, Yang G, Li C, Willis P. Electrospinning of continuous carbon nanotube-filled nanofiber yarns. Adv Mater, 2003, 15 (14): 1161～1165

[33] Bryning M B, Islam M F, Kikkawa J M, Yodh A G. Very low conductivity threshold in bulk isotropic single-walled carbon nanotube-epoxy composites. Adv Mater, 2005, 17 (9): 1186～1191

[34] Du F M, Fischer J E, Winey K I. Effect of nanotube alignment on percolation conductivity in carbon nanotube/polymer composites. Phys Rev B, 2005, 72 (12): 121404/1～121404/4

[35] Kashiwagi T, Du F M, Douglas J F, Winey K I, Harris R H, Shields J R. Nanoparticle networks reduce the flammability of polymer nanocomposites. Nature Mater, 2005, 4 (12): 928～933

[36] Kashiwagi T, Du F M, Winey K I, Groth K M, Shields J R, Bellayer S P, Kim H, Douglas J F. Flammability properties of polymer nanocomposites with single-walled carbon nanotubes: Effects of nanotube dispersion and concentration. Polymer, 2005, 46 (2): 471～481

[37] Zhang W D, Phang I Y, Liu T X. Growth of carbon nanotubes on clay: Unique nanostructured filler for high-performance polymer nanocomposites. Adv Mater, 2006, 18 (1): 73～77

[38] Ci L J, Zhao Z G, Bai J B. Direct growth of aligned carbon nanotubes on the surface of ceramic fibers. Carbon, 2005, 43 (4): 883～886

[39] Zhao Z G, Ci L J, Cheng H M, Bai J B. Growth of multi-walled carbon nanotube of different morphologies on carbon fibers by floating catalyst method. Carbon, 2005, 43 (3): 663～665

[40] Ci L J, Bai J B. Novel micro/nanoscale hybrid reinforcement: Multi-walled carbon nanotubes on SiC particles. Adv Mater, 2004, 16 (22): 2021～2024

含 POSS 的聚合物的制备、表征及其结构与性能

郑思珣

（上海交通大学高分子科学与工程系　上海　200240）

1. 引　　言

人类社会的进步总是伴随着新材料的创造和应用。无机材料和有机高分子材料分别在不同的历史时期被开发和利用，对人类文明的发展起到了重要的推动作用。随着使用范围的进一步拓宽，人们发现单一组分的材料常常不能满足要求从而使应用受到限制。例如，有机高分子材料质量轻、韧性好、易于加工成型，但其热稳定性差；然而，无机材料的性质正好相反。于是人们探索将这两种材料进行组合，实现材料在性能上的优势互补，制备所谓的“有机/无机”复合材料。复合材料是指由两种或两种以上具有不同物理性质和化学性质的材料复合而成的新型材料[1~4]。在有机/无机复合材料的研究中，人们发现无机组分在纳米尺度上的均匀分布，可进一步优化有机和无机组分之间的相互作用，使材料的性能得到更有效的提高，从而极大地拓展了材料的应用领域。近年来，对高分子/无机纳米复合材料的研究，已经成为高分子材料科学研究中最活跃的领域之一。

高分子/无机物的纳米复合材料可通过以下几种方法制备：①溶胶-凝胶法（sol-gel process）[4~7]，即含有有机硅氧烷的高分子（单体或预聚体）水解及缩合形成聚倍半硅氧烷（polysilsesquioxanes）或二氧化硅（silica）微相（microdomains）。在这类复合材料中，具有纳米尺度的聚倍半硅氧烷（或二氧化硅）可以均匀地分散在连续的高分子基体中，对材料起到增强作用。通过溶胶-凝胶方法制备的有机/无机复合材料具有良好的电学性能、光电性能和较高的力学性能、较高的热稳定性能。由于这一类复合材料的制备必须经过有机硅氧烷的水解和缩合过程，材料的结构与性能极大地取决于加工条件的控制。此外，由于在缩合过程中，体系中有低分子副产物释出，因此难以控制材料在凝胶过程中的体积收缩问题。此外，由于材料制备过程要涉及水解和缩合反应，体系因交联的发生而变得不溶、不熔，因此这一方法在高分子加工方面受到限制。②层状硅酸盐（layered silicates）的插层（intercalation）及剥离（exfoliation）[8]。这种方法的基本原理是通过离子交换方法，用有机季铵（或磷）盐交换硅酸盐层间的碱金属离子（如 Na^+、Li^+ 等），实现对亲水性的层状硅酸盐的改性，以提高其对有机

高分子的亲和能力。常用的层状亲水性硅酸盐物质是蒙脱土（如黏土）等。这种经过有机改性的层状硅酸盐的纳米片层可以通过原位聚合或直接与聚合物的熔融插层或剥离方式进入聚合物基体。20 世纪 90 年代初，日本丰田公司首先将此方法用于制备聚合物/无机物的纳米复合材料，此后已有更多的体系被报道。然而这种方法在材料应用方面最大的问题就是有机改性的层状硅酸盐在高分子加工过程中较低的热稳定性。此外，只有选择合适的有机改性剂，才能避免层状硅酸盐在材料中的宏观相分离的发生。③高分子与无机纳米粒子（如纳米 SiO_2）的直接复合。由于高分子材料与无机纳米粒子具有的不相容性，因此使用这种方法时必须解决无机纳米粒子的团聚（aggregation）问题，通常必须对无机纳米粒子进行表面改性。

多面体齐聚倍半硅氧烷（polyhedral oligomeric silsesquioxanes）（POSS）是一类非常有趣的三维立体结构有机/无机杂化分子（图 1）。它们可由有机硅烷（如氯硅烷或烷氧基硅烷）经水解（酸催化或碱催化）缩合制备得到。从结构式上来看，POSS $[(RSiO_{1.5})_n]$ 介于二氧化硅（SiO_2）和聚硅氧烷 $[(R_2SiO)_n]$ 之间。典型的 POSS 单体具有笼状立方体结构，其八个角为有机基团。由于 POSS 分子具有典型的三维立体结构，并且具有纳米尺度，因此人们设想通过物理方法和化学方法，将 POSS 引入到有机高分子的骨架中，使 POSS 成为材料在纳米尺度上的增强剂，使高分子材料能够高性能化。根据 POSS 分子有机基团中反应性官能团的数目，可以将含 POSS 的单体直接以共聚、接枝、交联的方式嵌入高分子骨架中，从而制备出含 POSS 的高分子。由于 POSS 本身具有纳米尺度，因此可以预期 POSS 在高分子中可在纳米尺度上起到对聚合物的改性作用。事实上，仅少量 POSS 的引入，材料即表现出热力学性能的显著提高，如在耐热性、热稳定性、力学性能、氧透气性能、表面性质等方面。

近年来，对含 POSS 高分子复合材料的合成及其结构与性能的研究是国际高分子科学研究领域中最活跃的课题之一，这从大量迅速涌现的文献报道中就可以看出。我们注意到已经有多篇综述性文献报道[165~167]。受篇幅和作者水平的限制，我们仅选择近年来新出现的研究结果进行总结，挂一漏万在所难免。

2. 多面体齐聚倍半硅氧烷的定义、发展历史、合成及功能化

2.1 多面体齐聚倍半硅氧烷的定义

多面体齐聚倍半硅氧烷（也称为笼形倍半硅氧烷），是一类重要的笼形有机硅氧烷分子，其英文全称是“polyhedral oligomeric silsesquioxane”，简称为 POSS。“silsesquioxane”这个单词是由 siloxane（硅氧化合物）和 sesqui（拉丁语，意思为 1.5）构成。该名称反映了完全缩合型倍半硅氧烷化学通式中的硅氧

比例。

文献中 POSS 曾经使用过的名字有下列几种：

- Polyhedral oligomeric silsesquioxanes（多面体齐聚倍半硅氧烷）。
- POSS molecules（POSS 分子）。
- POSS molecular silica（POSS 分子氧化硅）。
- POSS cage（POSS 笼）。
- Cube-octameric frameworks（八聚立方体骨架）。
- Cage-like polysilsesquioxane（笼形聚倍半硅氧烷）。

完全缩合的倍半硅氧烷分子的化学通式为 $[RSiO_{3/2}]_n$，其中 n 为大于等于 6 的偶数整数，R 代表各种类型的有机基团，其中一个或多个为反应性或可聚合的官能团，如图 1 所示。

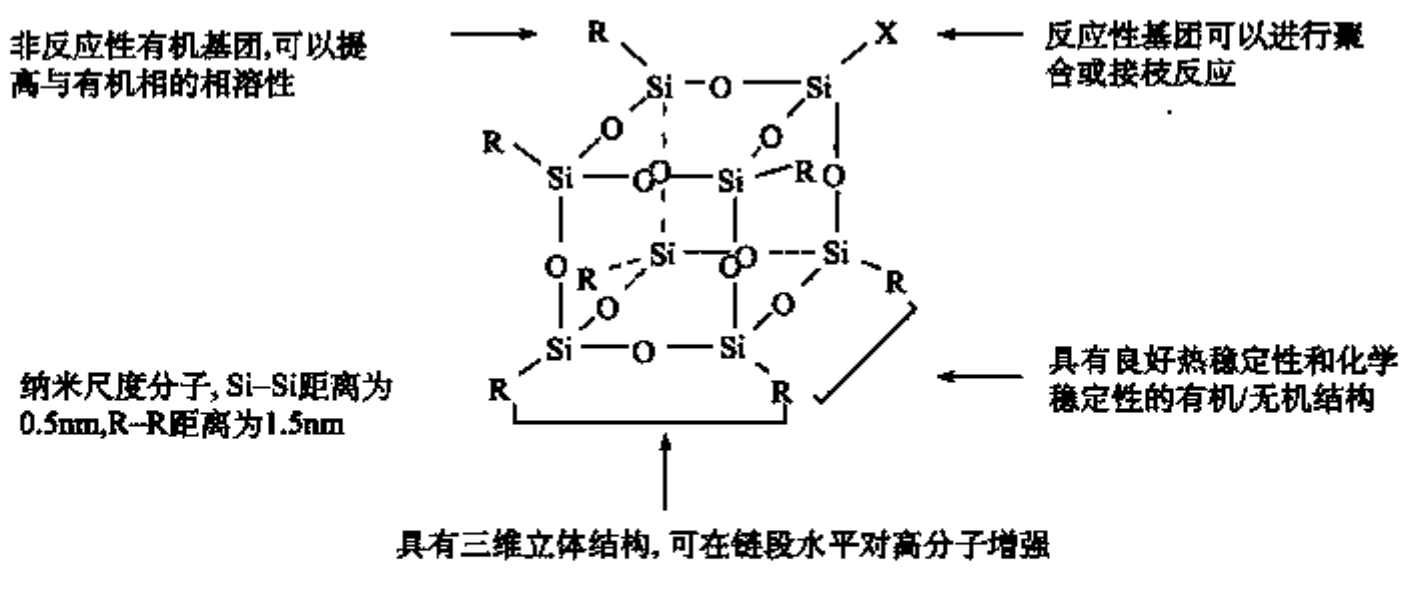


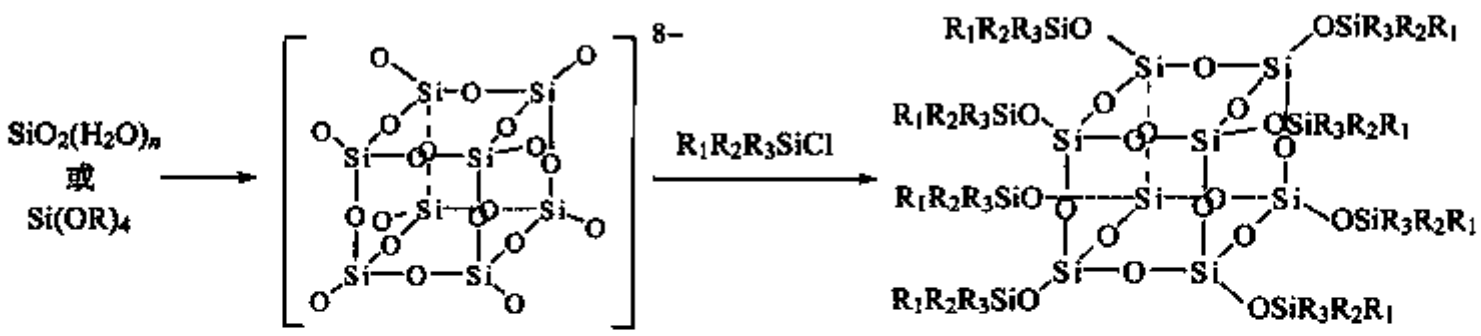
图 1 完全缩合型 POSS 分子的结构示意图

POSS 分子的尺寸为 1～3 nm，可以认为是尺寸最小的二氧化硅粒子。然而，与一般的二氧化硅或有机硅化合物不同，POSS 分子本身可具有一个或多个反应性的（reactive）有机官能团。

2.2 多面体齐聚倍半硅氧烷的发展历史

1946 年，Scott[9]将二甲基二氯硅烷和甲基三氯硅烷在甲苯和盐酸的混合溶液中水解缩合制备了甲基倍半硅氧烷，尽管他所得到的产物并不具有完全规整的笼形结构，但是该产物已经具有三维立体结构，因此人们一致认为他是多面体齐聚倍半硅氧烷的发现者。在 1955～1965 年，POSS 的合成得到了快速的发展[10~22]。Sprung [13]合成出甲基 POSS 并对其进行了表征和结构模拟。Barry 等[10]合成了乙基、丙基、丁基以及环己基等多种 POSS 分子。Brown[16,19,21,22]研究了苯基和环己基多面体齐聚倍半硅氧烷的合成过程中的中间产物以及反应机

理。1970 年，Frye 和 Collins[23]探索了三氯氢硅和三甲氧基硅烷合成含氢 POSS 的不同条件。20 世纪 80 年代末到 90 年代初，Agaskar[24~27] 和 Hasegawa[28~31] 通过水解缩合正硅酸甲酯（TMOS）和正硅酸乙酯（TEOS）得到了具有笼形结构的二氧化硅（图 2），并对其进行功能化，开辟了制备类似于 POSS 分子结构的二氧化硅的新途径。应该指出的是，这类分子并不是严格意义上的 POSS，但是由于其具有类似于 POSS 的立体结构，所以文献中并不严格区分它们，而通称其为 POSS。20 世纪 90 年代，随着功能化 POSS 分子的出现，POSS 开始受到广泛的关注并被应用到各个领域，这其中美国加州大学的 Feher[32~54]、美国空军实验室的 Lichtenhan 和密西根大学的 Laine[55~72] 等学者在 POSS 的功能化方面做出了巨大的贡献。正是这些学者的共同努力才促进了多面体齐聚倍半硅氧烷的快速发展。现在将功能化的 POSS 分子引入到聚合物基体中，制备具有优良性能的有机/无机复合材料已成为大家广泛接受的概念。



$[Si_8O_{20}]^{8-}$

图 2 Q_8 型 POSS 的合成

2.3 POSS 的合成

到目前为止，还很难找到一种可以合成所有 POSS 的普遍性方法。这是因为 POSS 分子的合成取决于很多因素，例如，初始单体浓度、溶剂的种类和稳定性、反应温度、产物的溶解性、pH、水的用量以及反应所用的催化剂类型（碱或酸）等。下面我们试图对不同类型的 POSS 的合成进行归纳。

2.3.1 完全缩合 POSS 的合成

完全缩合的 POSS 可分为两大类：一类是由三官能度硅烷 $RSiX_3$ 水解缩合生成的，通常称为 T_8 型 POSS。其中，R 可以为甲基、乙烯基、苯基、异丁基、环戊基、环己基等有机基团，X 是具有较高化学活性的取代基，一般为 Cl、OCH_3、OC_2H_5 等。其反应如图 3 所示。

T_8 型 POSS 的合成方法总结如表 1 所示。

$$nRSiX_3 \xrightarrow{H_2O} [RSiO_{3/2}]_n$$

图 3　完全缩合倍半硅氧烷的合成路线

表 1　T_8 型 POSS 的合成方法

R	n	X	产率/%	文献
H	8	OCH_3	13	[15], [23], [27]
H	8, 10, 12, 14, 16	Cl	15～35	[23], [27]
CH_3	6	OC_2H_5	—	[13]
CH_3	8	Cl	37	[10], [11], [13], [18]
CH_3	10, 12	OC_2H_5	—	[10], [18]
C_2H_5	6	OC_2H_5	—	[12]
C_2H_5	8	Cl	37	[10], [12]
C_2H_5	10	Cl	16	[73]
c-C_6H_{11}	6	Cl	7	[22]
c-C_6H_{11}	8	OCH_3	—	[10], [22]
$CH{=}CH_2$	8	Cl	20～49	[74], [75]
$CH{=}CH_2$	8, 10	OCH_3	—	[74]
C_6H_5	8	OCH_3	88	[14], [19], [21]
C_6H_5	10	OC_2H_5	—	[19]
C_6H_5	12, 22, 24	OC_2H_5	—	[19], [21]
t-Bu	6	OH	38	[76]
p-MeC_6H_4	8	Cl	19	[17]
m-MeC_6H_4	8	Cl	25	[32]
$PhCH_2$	8	Cl	31	[32]
p-$(ClCH_2)C_6H_4$	8	Cl	<15	[33]
1-naphthyl	8	Cl	11	[17]
1-naphthyl	8	OCH_3	52	[17]

另一类具有类似于 POSS 结构的分子是由四官能度硅烷 SiX_4（一般为正硅酸甲酯、正硅酸乙酯）水解缩合生成的，通常称为 Q_8 型 POSS[24~31]。在碱性条件下，正硅酸甲（或乙）酯水解重排成多面硅氧烷为内核的硅酸盐，然后用氯硅烷进行封端，生成稳定的笼形结构。通过这种方法合成的分子是以二氧化硅为内核，每个端角又各通过一个氧原子连接了一个硅原子。因为端角的每个硅原子都连接了四个氧原子，即为 Q 型硅原子。由于其具有类似于 POSS 的笼形结构，所以此类分子也被称为 Q_8 型 POSS。其合成路线如图 2 所示。

合成 Q_8 型 POSS 的典型方法如表 2 所示。

表 2 Q_8 型 POSS 典型制备方法

骨架	文献
$[(vinyl)Me_2SiO]_8Si_8O_{12}$	[26], [29], [31], [77]
$(HMe_2SiO)_6Si_6O_9$	[77]
$(HMe_2SiO)_8Si_8O_{12}$	[27], [75], [77]
$(HMe_2SiO)_{10}Si_{10}O_{15}$	[77]
$[(ClCH_2)Me_2SiO]_8Si_8O_{12}$	[26], [31]

2.3.2 不完全缩合倍半硅氧烷（incompletely-condensed POSS）的合成

在合成完全缩合倍半硅氧烷的反应过程中可能会形成很多类型的不完全缩合的中间产物。通常情况下，此类中间产物在反应条件下不稳定且难以分离。由于含有一定数量的硅醇羟基，这类不完全缩合倍半硅氧烷也具有广泛的用途。人们已经尝试通过控制反应条件来合成此类分子。POSS 三硅醇（trisilanol）是被研究得最为广泛的不完全缩合的 POSS 分子。其结构如图 4 所示。

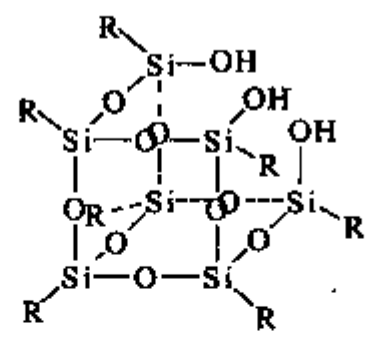


图 4 POSS 三硅醇的结构示意图

Feher[36]利用丙酮与水作为混合溶剂，控制环己基三氯硅烷的缓慢水解，合成了结构相似的三种不完全缩合 POSS 分子。其结构如图 5 所示。

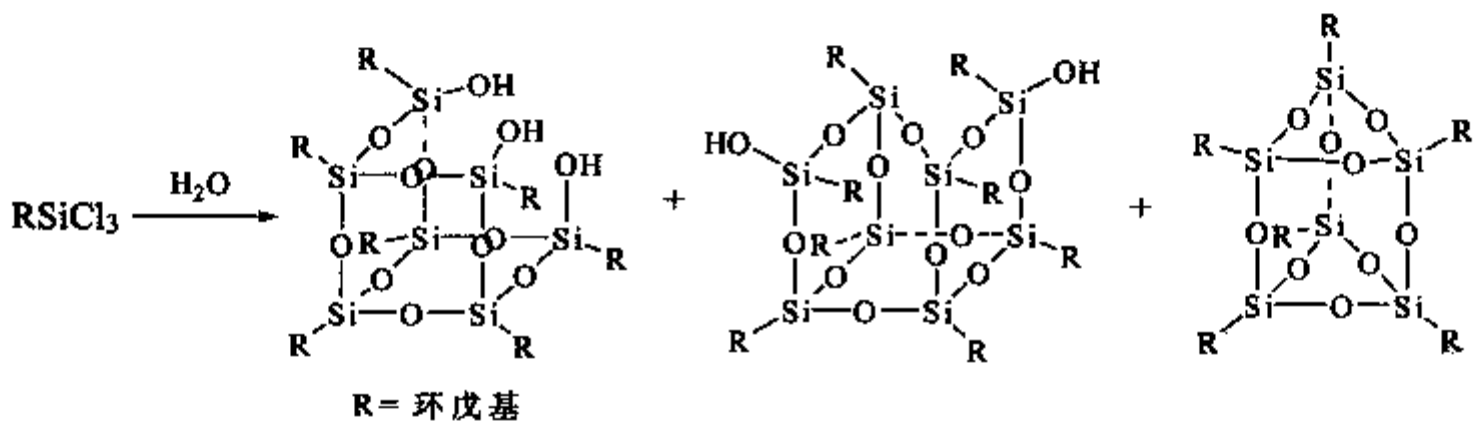


图 5 不完全缩合 POSS 的合成

除了通过控制三官能度硅烷的水解缩合反应程度来制备不完全缩合 POSS 分子以外，另外一种有效的途径是用完全缩合 POSS 分子有选择性地水解来合成不完全缩合 POSS 分子。在强酸的作用下，完全缩合的 POSS 分子上仅有一个 Si—O—Si 连接发生选择性断裂，而整个笼形分子结构不被破坏。该反应具有较好的选择性和转化率。Feher[42,44]将 $(c\text{-}C_6H_{11})_8Si_8O_{12}$ 在硼酸/三氟化硼或三氟甲

磺酸作用下选择性断裂一个 Si—O—Si 连接反应生成不完全缩合 POSS，如图 6 所示。

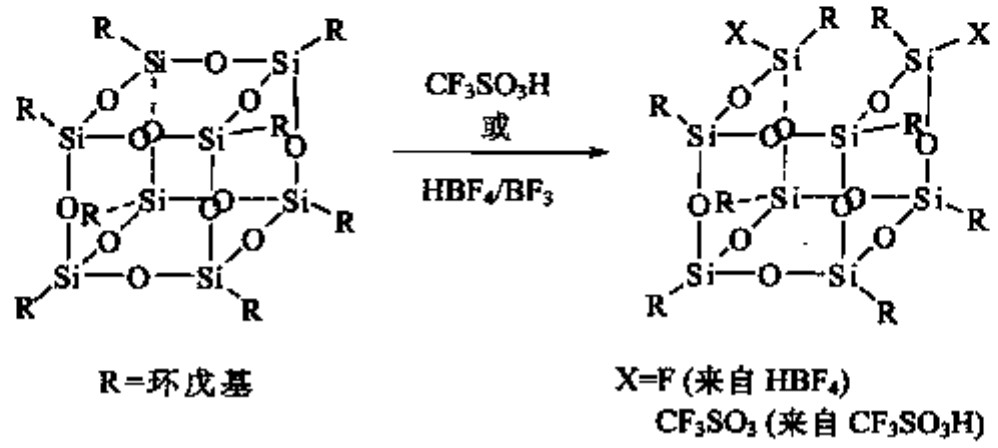


图 6　在催化剂作用下单— Si—O—Si 连接断裂生成不完全缩合 POSS

在强酸的作用下，完全缩合的 POSS 笼形结构可能会有多个 Si—O—Si 连接发生断裂。Feher[42,44,49,50]报道了 $(c\text{-}C_6H_{11})_6Si_6O_9$ 在硼酸/三氟化硼作用下发生多个 Si—O—Si 连接断裂反应，生成两种不完全缩合 POSS 分子。其反应如图 7 所示。

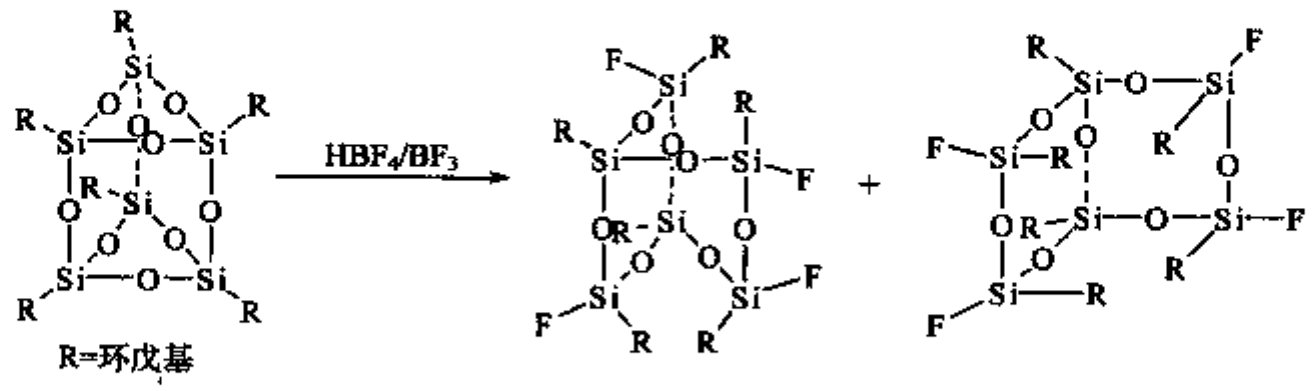


图 7　在催化剂作用下多个 Si—O—Si 连接断裂生成不完全缩合 POSS

最近，Oikawa[78~80]等合成了新型的具有高反应活性的硅醇三钠盐的苯基或三氟丙基不完全缩合 POSS 分子（图 8），为制备不完全缩合 POSS 分子提供了一种新的途径。

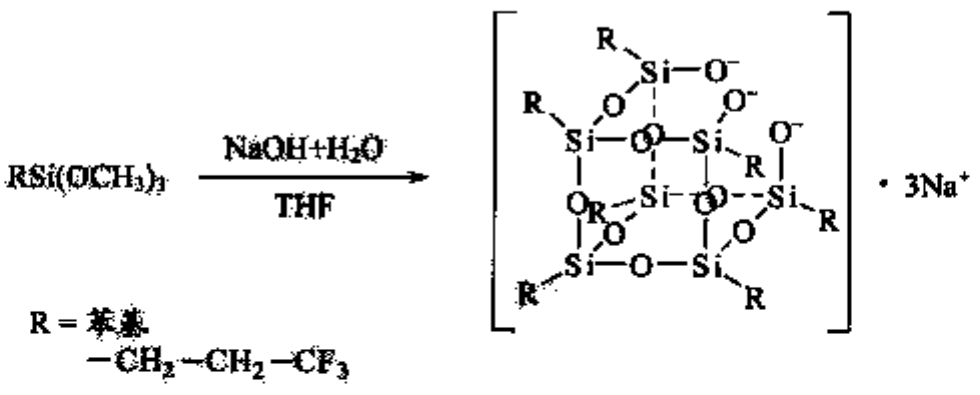


图 8　POSS 三硅醇钠盐的合成

2.4 多面体齐聚倍半硅氧烷的功能化

由于有机高分子与无机化合物的溶度参数存在着很大的差异，通常情况下，它们常常是不相容的，即在有机/无机复合物体系中存在无机组分宏观相分离的趋势。因此，只有采用特殊的方式来抑制这种宏观相分离的倾向才能成功制备有机/无机纳米复合材料。大量实践证明，在含 POSS 的高分子复合体系中，只有 POSS 分子进行功能化，使其与高分子基体形成较强的相互作用（如化学键），POSS 才能以纳米尺度均匀分散在高分子基体中。通常的做法是使 POSS 的有机基团中形成一个或多个反应性（或可聚合）的官能团，采用与高分子单体共聚或通过反应性接枝的方式，将 POSS 分散到聚合物基体中去。由于 POSS 分子与有机分子之间形成了稳定的共价键，POSS 可在聚合物基体中比较均匀地分散，所制备的复合材料具有优良的性能。实际上，除非在功能化的 POSS 单体与聚合物之间存在特殊的相互作用，否则很少采用 POSS 单体与有机聚合物直接物理混合的方式来制备含 POSS 的纳米复合材料。

2.4.1 单反应性官能团 POSS 分子的合成

单反应性官能团 POSS 分子可以通过“端角-盖帽”反应和硅氢化加成反应来合成。

1）“端角-盖帽”反应

“端角-盖帽”（corning capping）反应，是指用含有所需官能团的三氯硅烷与不完全缩合的 POSS 三硅醇反应（图 9）[81~88] 或 POSS 三硅醇钠盐[79,80] 反应（图 10），生成完全缩合的带有单反应性基团的 POSS 分子。“端角-盖帽”法已经被用来合成大量多种官能化的 POSS 单体。该反应产率高、周期短。

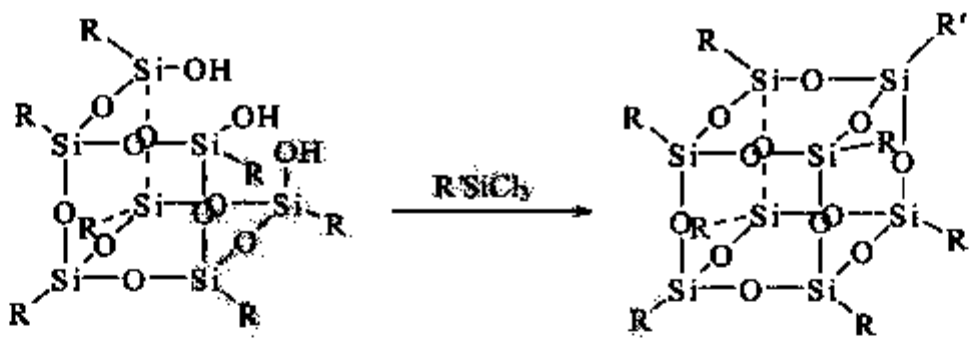


图 9 POSS 三硅醇的“端角-盖帽”反应示意图

通过“端角-盖帽”反应可以合成带有各种反应性基团的 POSS 分子，图中的 R′可以包括氢原子、氯原子、羟基、羧酸、腈基、氨基、异氰酸酯基、苯乙烯基、烯烃、环氧基、降冰片烯基等[35,47,53,82,85,89~93]。

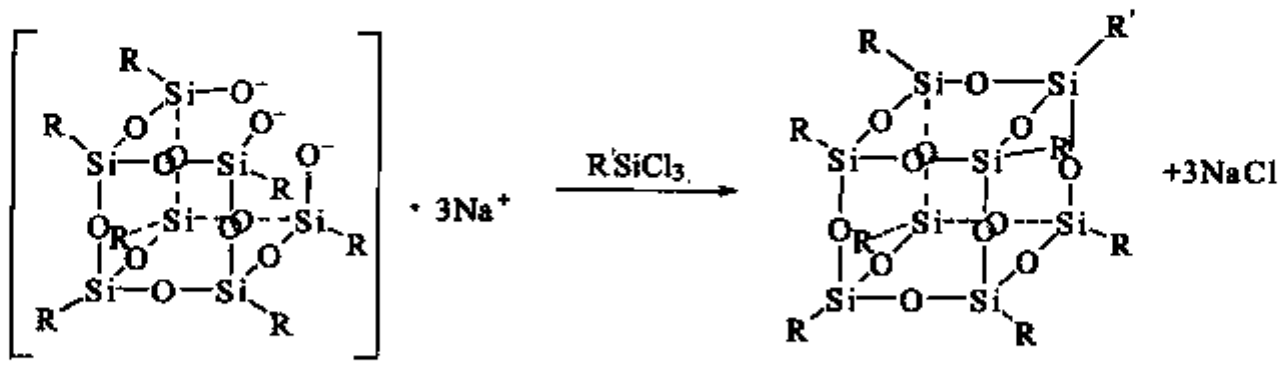


图 10 POSS 三硅醇钠盐的“端角-盖帽”反应示意图

2）硅氢化加成反应

在硅氢化加成反应（hydrosilylation）过程中，若用不同的反应物与氢倍半硅氧烷分步进行反应，而得到端角为两种或两种以上不同基团的氢倍半硅氧烷。Tsuchida 等[94]利用这个方法，首先用溴保护癸二烯位于两端的双键中的一个双键，然后与氢倍半硅氧烷的一个端角的硅氢键进行加成，其余的七个氢再和乙烯进行加成，最后分子结构中的溴再在 Zn/CH_3COOH 作用下发生消除，重新生成双键，最终得到一个端角含双键、其余七个端角为乙基的倍半硅氧烷，见图 11。

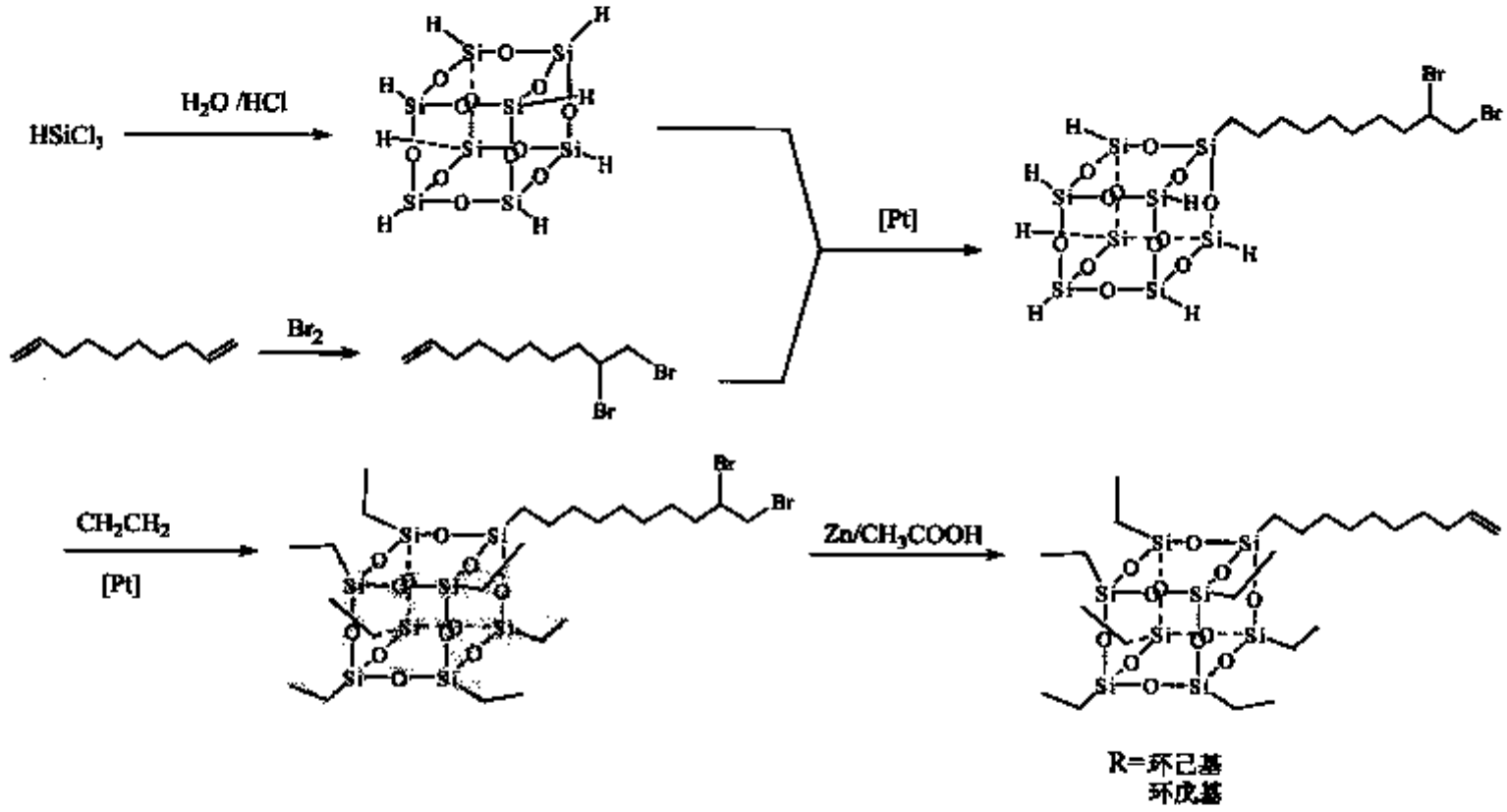


图 11 单乙烯基 POSS 分子的合成

2.4.2 两反应性官能度 POSS 分子的合成

到目前为止，精确有效地合成具有两个可反应或可聚合基团的 POSS 分子，

依然是人们遇到的极大的挑战和将来要解决的难题。目前，已报道的两反应性官能度 POSS 分子可以分为下列几种：带有两个硅醇羟基的不完全缩合的 POSS 分子[53,95,96]、具有两个硅醇羟基的完全缩合的 POSS 分子[97]、具有两个双键的 POSS 分子[98,99]等。由于其产率比较低且反应较难控制，此类 POSS 分子种类较少。

2.4.3 多反应性官能团 POSS 分子的合成

1）八氢倍半硅氧烷为基础的反应

以八氢倍半硅氧烷（octahydrosilsesquioxane）为原料是合成其他功能性笼形倍半硅氧烷最重要的方法之一。氢倍半硅氧烷主要有两种，即 R＝H 或 R＝$SiMe_2H$，分别表示为 T_8^H 和 $Q_8M_8^H$。T_8^H 和 $Q_8M_8^H$ 的合成方法分别在表 1 中列出。由于在八氢倍半硅氧烷中，每个端角的氢都具有非常高的反应活性，因此可以作为合成其他笼形倍半硅氧烷的前驱体。硅氢键与双键化合物进行加成反应是有机硅化学的基本反应之一。氢倍半硅氧烷端角的硅氢键同样具有非常高的反应活性，也能和双键化合物在催化剂作用下发生加成反应。反应产物一般为 α-加成和 β-加成的混合物。对于不同的反应物，选用适当的催化剂，可得到特定的 α-加成或 β-加成产物，或者对特定的双键发生选择性加成反应，而不影响其他的双键或环氧基等官能团[57,58,64,100]。

2）苯基倍半硅氧烷为基础的反应

Laine 等[68]通过对苯基进行硝化及还原反应得到了八氨基苯基 POSS（OAPS）（图 12），并以此分子为平台合成了一系列具有多个反应性基团的 POSS 分子，如八邻苯二甲酰亚胺 POSS（OPIPS）、八马来酰亚胺 POSS（OMPS）、芴取代苯基 POSS（OFPS）等。Zheng 等[101]通过肉桂酰氯与八氨基苯基倍半硅氧烷的反应合成了一种新型的、具有光敏性的八肉桂酰胺苯基多面体齐聚倍半硅氧烷（OcapPOSS）。

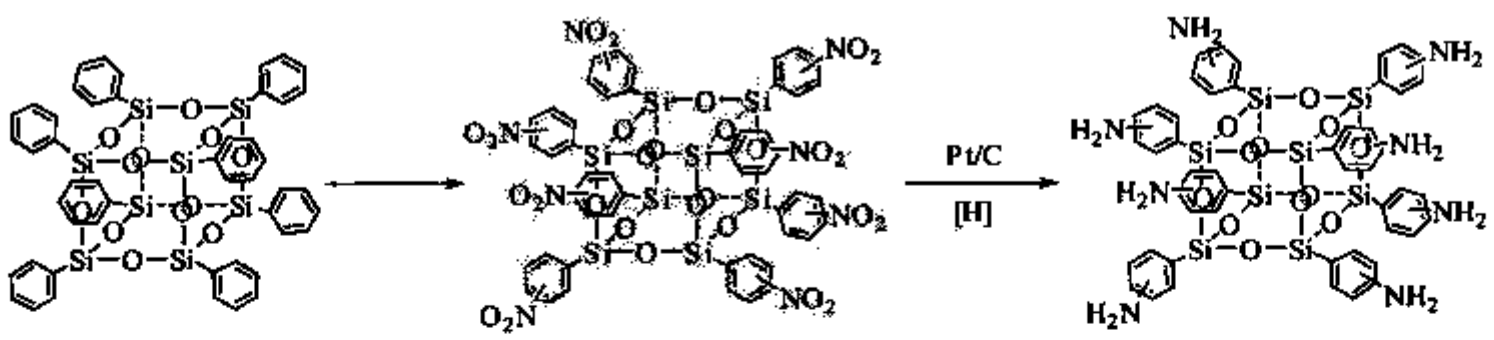


图 12 八氨基苯基 POSS（OAPS）的合成

3）乙烯基倍半硅氧烷为基础的反应

POSS 分子中的乙烯基通过环氧化反应转化为环氧基团。Zhang 等[59]报道了

以乙烯基倍半硅氧烷为反应物，选用一定的催化剂，将乙烯基转化成环氧基，通过控制环氧化试剂的当量可以得到带有不同环氧基团的笼形倍半硅氧烷。其结构如图 13 所示。

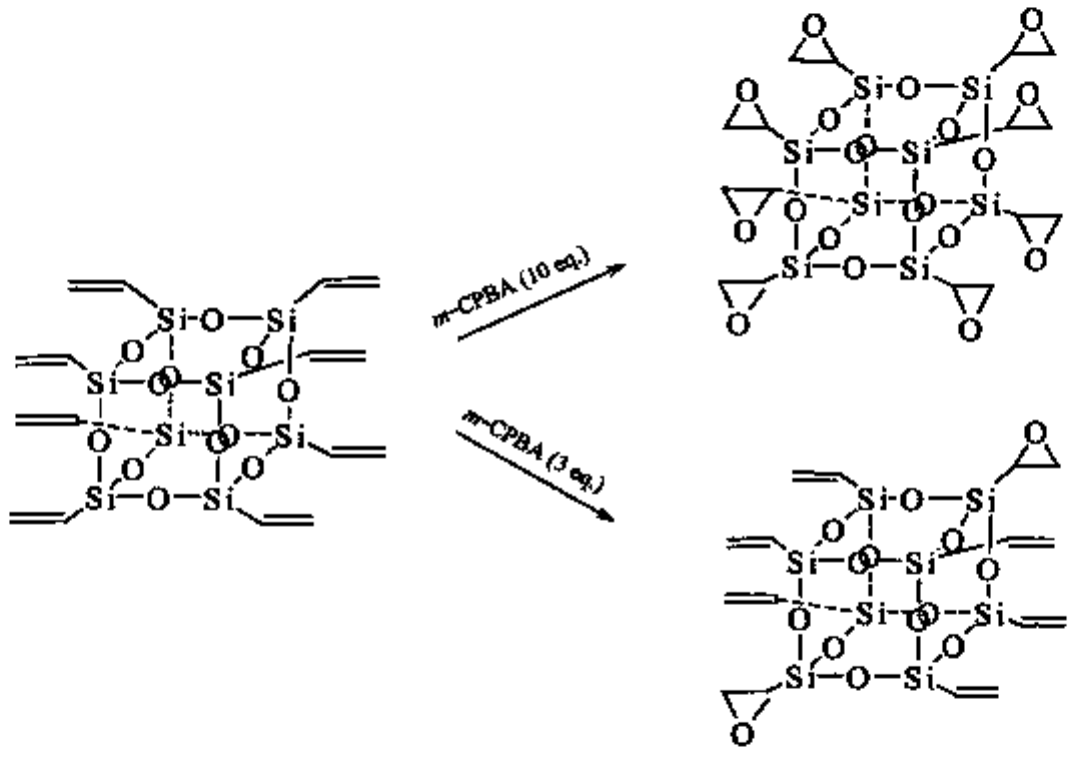


图 13 用八乙烯基 POSS 环氧化来合成环氧功能化的 POSS 分子

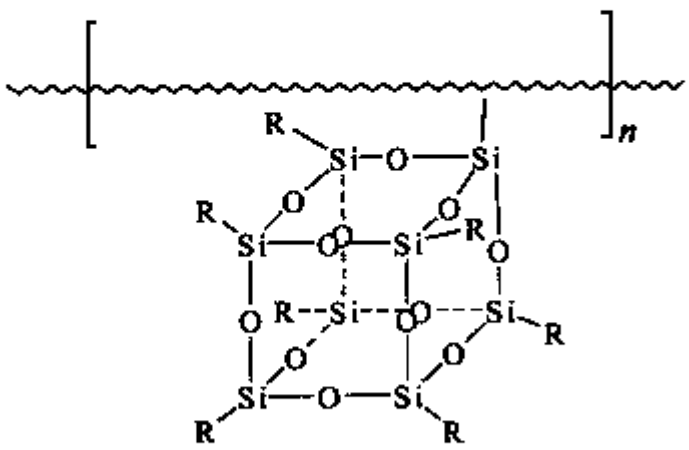
3. 含 POSS 的聚合物的制备

3.1 含 POSS 聚合物的结构形式

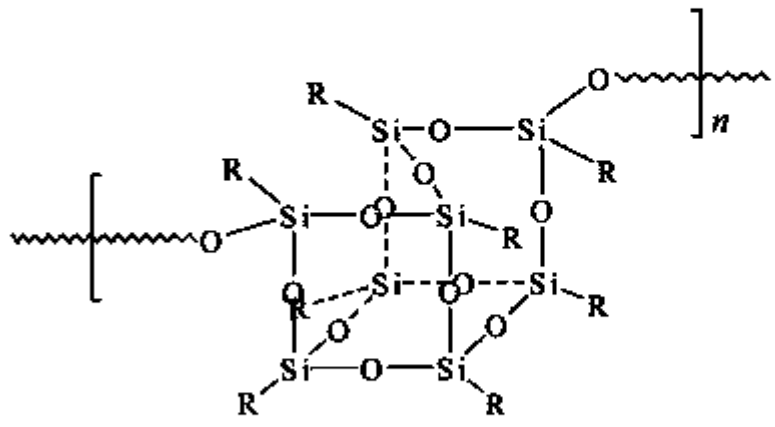
根据笼形倍半硅氧烷单体中所含的功能性基团种类的不同，POSS 分子可以作为侧链、位于主链、端基或交联点并入到高分子结构中，分别形成悬垂式、串珠式、蝌蚪式、星状以及交联形等结构形式，如图 14 所示。

3.2 含 POSS 聚合物的合成方式

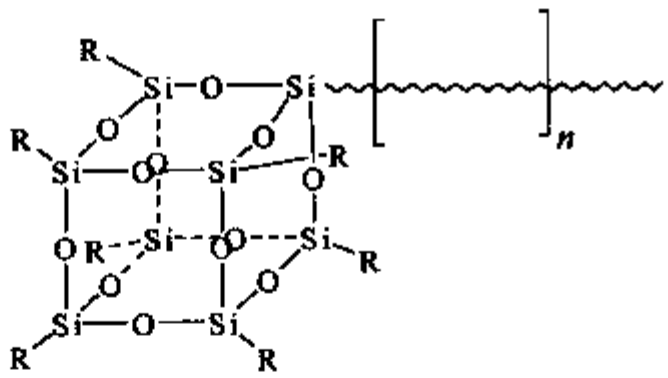
根据 POSS 分子上的反应性（或可聚合）的基团的数目，可以通过不同的方法将 POSS 分子引入到聚合物体系中去，从而制备出含 POSS 的聚合物。对于单官能度的 POSS 分子，可以采用共聚或接枝反应的方式形成以 POSS 为侧基的复合物或使用 POSS 作为引发剂合成蝌蚪形复合物。对于两官能度的 POSS 分子，通过缩聚反应的方式制备以 POSS 为骨架的复合物。对于多官能度的 POSS，可以将其用作热固性聚合物的交联剂，使其均匀分散在聚合物基体中，对基体起到纳米尺度上的增强作用。POSS 分子的引入可以增加材料的机械性能、耐热性能、透气性能、表面性能等。



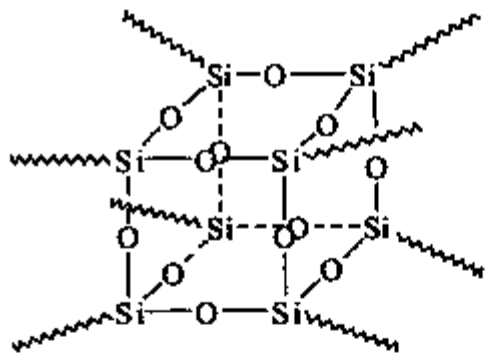
悬垂式



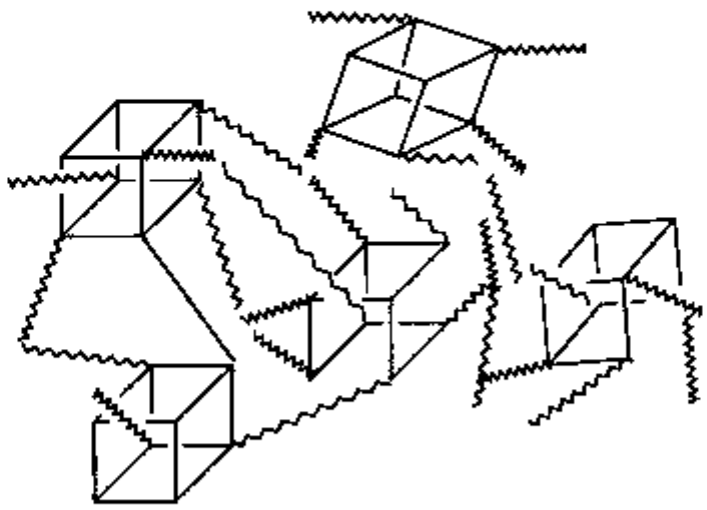
串珠式



蝌蚪式



星状



交联形

图 14　含 POSS 聚合物的结构形式

根据聚合方式的不同，可以采用自由基聚合[82~84,102]、活性自由基聚合[65, 79, 80, 103~108]、缩聚聚合[57, 58, 60, 62, 64, 66~72, 100, 101, 109~117]、开环聚合[102, 118~123]等方式合成具有不同结构的含笼形倍半硅氧烷的复合物。

3.3　含 POSS 复合材料的分类

根据聚合物基体的类型，可以将含 POSS 的有机/无机复合材料分为下面几类。

3.3.1 含 POSS 的热塑性聚合物

在此类复合材料中，作为基体的热塑性聚合物又可分为热塑性非晶聚合物和热塑性结晶聚合物两类。热塑性非晶聚合物基体包括聚苯乙烯类[83,84,124]、聚甲基丙烯酸酯类[65]、聚降冰片烯类[120,127~129]、聚硅氧烷类[53, 89, 95,130~134]等。

1）聚苯乙烯类复合材料

Haddad 等[84]采用不完全缩聚的 POSS 三硅醇通过“端角-盖帽”反应合成了苯乙烯基单取代的完全缩合 POSS 分子（其余七个基团分别为环己基、环戊基）。然后通过 AIBN 引发自由基聚合，在相同的聚合反应条件下，合成出苯乙烯单取代 POSS 均聚物及其与 4-甲基苯乙烯的共聚物。图 15 为合成示意图。研究结果表明，采用具有不同 R 基团的 POSS 合成的均聚物具有不同的溶解性。对于苯乙烯单取代 POSS 与 4-甲基苯乙烯的共聚物，当 POSS 含量很低时（1.0%，

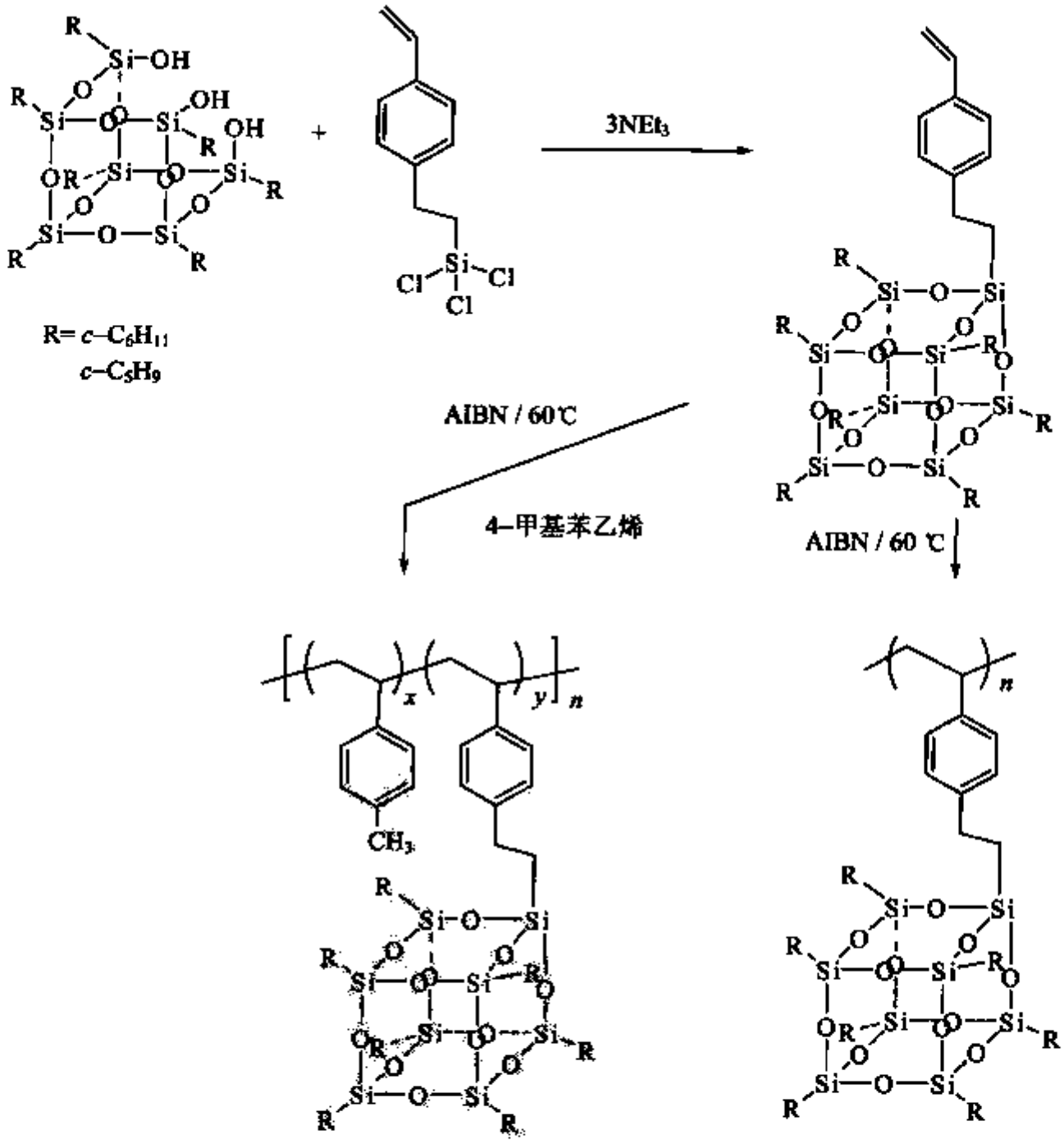


图 15 通过溶液自由基聚合制备苯乙烯-POSS 的均聚物及共聚物

摩尔分数），两种共聚物的玻璃化转变温度（T_g）、热降解温度（T_d）都略低于聚(4-甲基苯乙烯)。随着 POSS 含量的增加，共聚物的 T_g、T_d 比纯聚（4-甲基苯乙烯）显著提高。当 POSS 的含量超过 10%（摩尔分数）以后，环戊基 POSS 对于聚合物的影响比环己基 POSS 大得多。他们认为，这个差别可能是由于在环戊基 POSS 的 POSS-POSS 之间的相互作用对高分子链段的限制作用更明显造成的。

Lichtenhan[124]等研究了此类共聚物的流变性能和形态结构，发现随着 POSS 含量的增加，共聚物的黏弹性发生变化，体系在高温时出现橡胶态平台，并且在 180℃时的剪切储能模量比聚 4-甲基苯乙烯显著提高。他们认为，以共价键与聚合物相连接的 POSS 分子，阻碍了聚合物链段的运动，因此使聚合物链段发生运动和达到黏流态就需要更多的能量，因而表现为共聚物基体的热力学性能和流变性能有了显著提高。

Chang[125]等合成了聚（4-乙酸酯）基苯乙烯-异丁基苯乙烯基 POSS 共聚物、聚乙烯基吡咯烷酮-异丁基苯乙烯基 POSS 共聚物两种共聚物。通过控制投料比得到具有不同 POSS 含量的共聚物。发现当 POSS 的含量较高时，共聚物的玻璃化转变温度有所提高。Fukuda 等[79]合成了具有高反应活性的 POSS 三硅醇钠盐，并通过“端角-盖帽”反应，生成酯键，然后水解生成伯醇，再与 2-溴代异丁基酰溴反应合成 POSS 引发剂。用得到的 POSS 引发剂，采用活性自由基聚合引发苯乙烯聚合，合成了新型的以 POSS 无机组分为头，聚苯乙烯链段为尾的蝌蚪形聚合物。通过对此类聚合物热性能的研究，发现随着 POSS 含量的增加，即随着聚苯乙烯链段的减少，聚合物的玻璃化转变温度和热分解温度随之增加。图 16 为合成示意图。

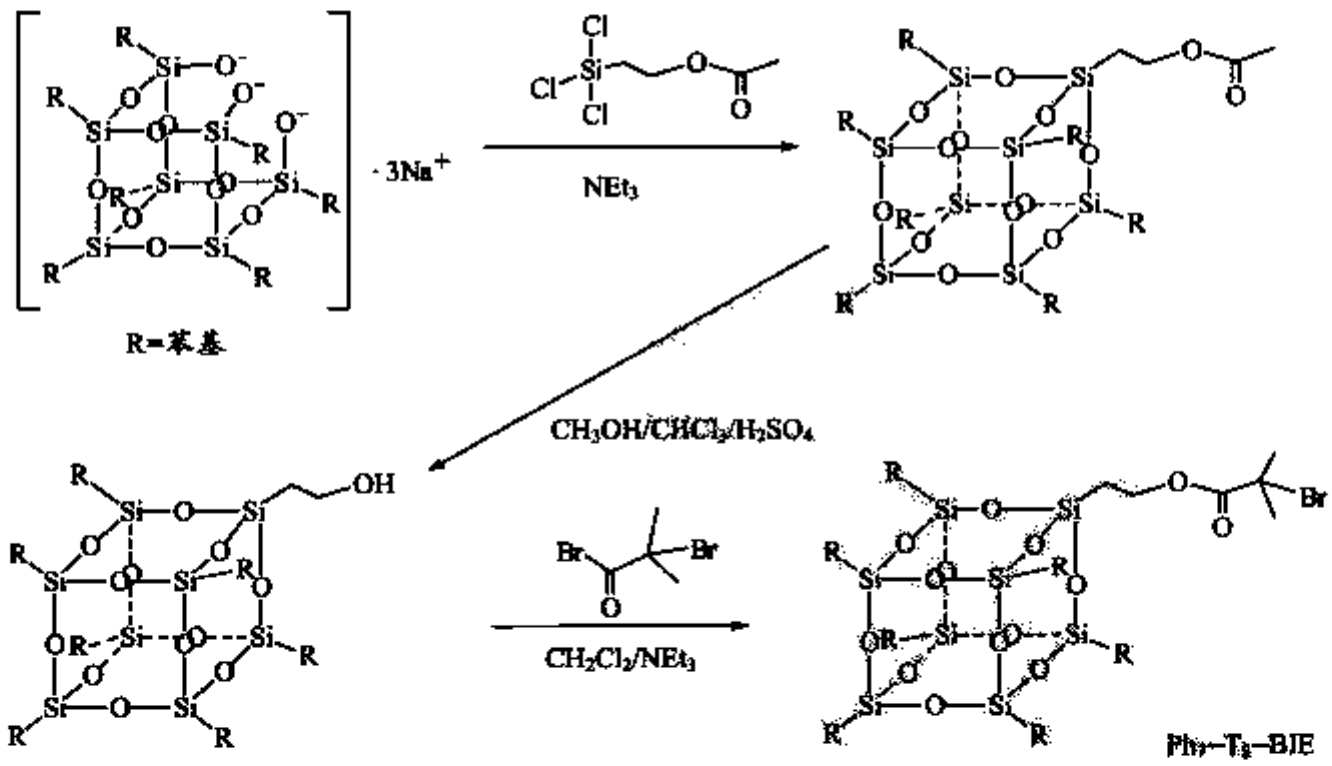


图 16　合成 Ph_7-T_8-BIE 作为 ATRP 反应的引发剂

2）聚甲基丙烯酸酯类[65]

Lichtenhan 等[82]通过“端角-盖帽”反应合成了两种甲基丙烯酸酯单取代的完全缩合的 POSS 分子（其 R 基团分别为环己基、环戊基），并用 AIBN 引发自由基聚合合成了各自的均聚物以及二者比例为 50∶50 的共聚物。研究发现，用不同 R 基团的 POSS 所合成的均聚物具有不同的溶解性。环己基 POSS 单体形成的均聚物具有相对更好的溶解性。X 射线衍射结果表明，均聚物以及共聚物都是无定形的。两种甲基丙烯酸酯单取代 POSS 的均聚物在 0～400℃范围内未观测到明显的玻璃化转变，这表明由于 POSS 作为侧链被引入到聚合物中，阻碍了链段的运动，使材料变得非常刚性。均聚物以及共聚物的热分解温度比聚甲基丙烯酸甲酯的热分解温度高出 190℃左右，表现出非常高的热稳定性能。

Matyjaszewski 等[107]采用原子转移自由基聚合方法（ATRP），以 CuCl/五甲基二亚乙基三胺（PMDETA）为催化体系、4-甲苯基-2-溴正丁酸为引发剂，以甲基丙烯酸丙酯单取代环戊基 POSS（MA-POSS）为单体，合成均聚物 P(MA-POSS)、ABA 型三嵌段共聚物 P［(MA-POSS)-*b*-甲基丙烯酸正丁基酯(BA)-*b*-(MA-POSS)］以及星形聚甲基丙烯酸甲酯 P(MA)-P(MA-POSS)。其结构如图 17 所示。SEC 结果表明，三种聚合物都具有很窄的分布系数。Pyun 等[108]通过 TEM 进一步研究了 ABA 型三嵌段共聚物 P[(MA-POSS)-*b*-甲基丙烯酸正丁基酯(BA)-*b*-(MA-POSS)］的形貌结构。控制嵌段之间的比例，可以得到微相分离的形貌结构，如图 18 所示。图中黑色部分是被染色的 P(MA-POSS)，白色部分是聚甲基丙烯酸正丁酯（PBA）部分，由此可以发现，柱状结构的 PBA 均匀分散在 P(MA-POSS) 基体中。DSC 结果发现，P(MA-POSS) 链段所

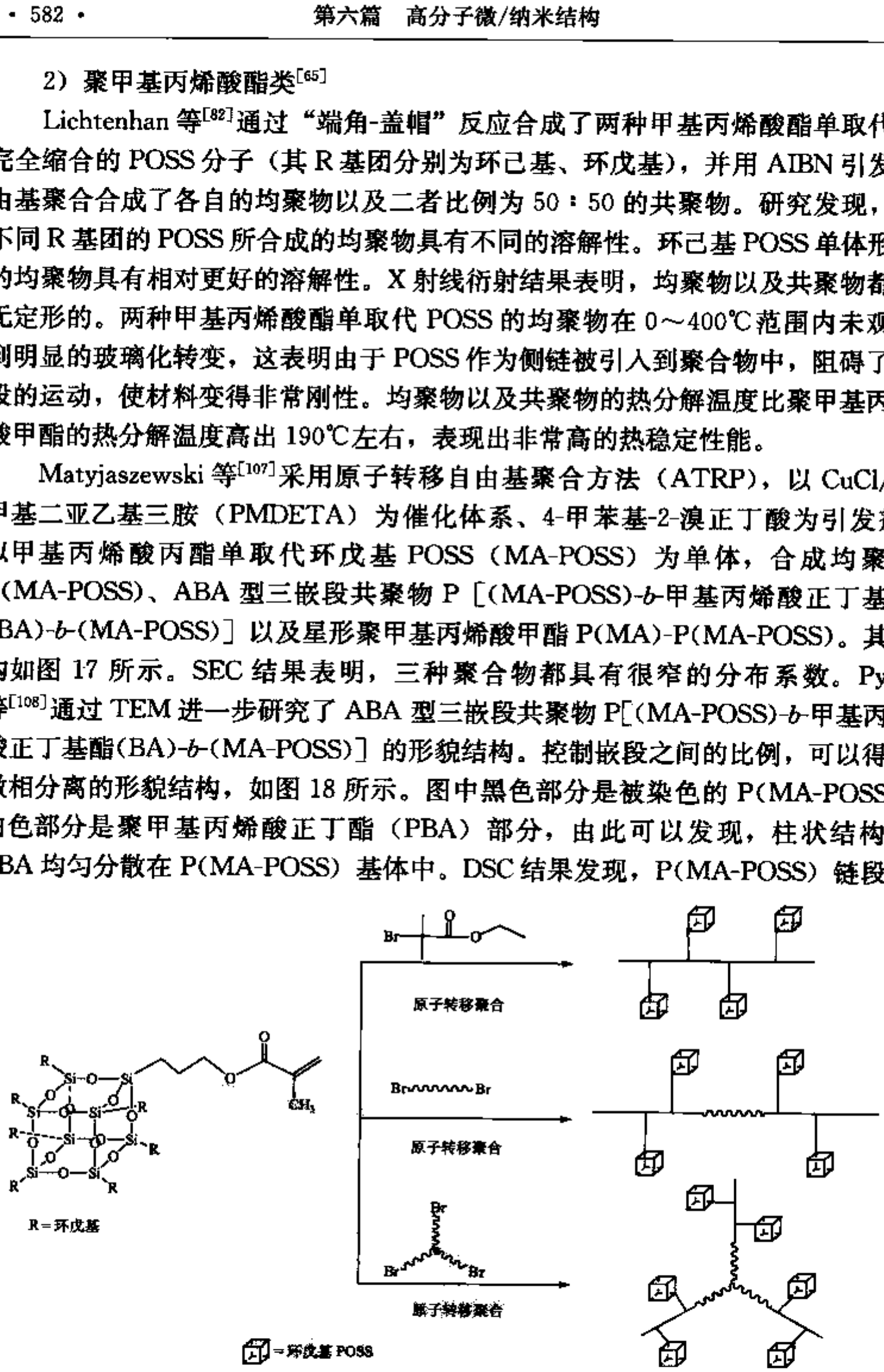


图 17 通过 ATRP 合成含 POSS 的复合材料

对应的玻璃化温度比 P(MA-POSS) 均聚物要高 25℃，这可能是由于形成了特定的形貌结构限制了聚合物链段的运动，从而增高了玻璃化转变温度。

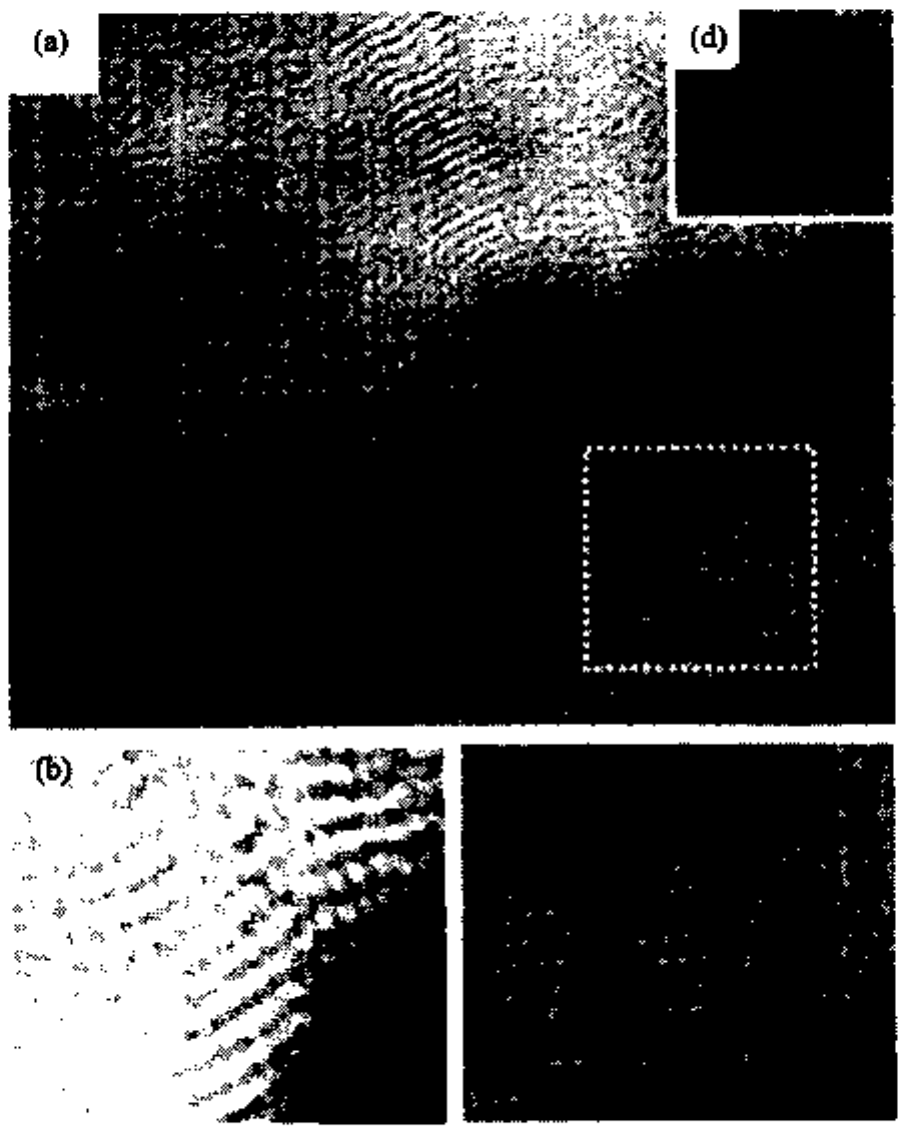


图 18 POSS 三嵌段共聚物的透射电子显微镜照片

样品采用低温冷冻切片制备，并用 RuO_4 对 POSS 分子进行选择性染色。(a) 低放大倍数下的全貌图；(b)、(c) 高放大倍数下的柱状结构；(d) 选择区域的傅里叶变化

Fukuda 等[79,80]合成了两种不同的 POSS 引发剂，如图 19 所示，分别通过 ATRP 合成了不同相对分子质量的蝌蚪形聚甲基丙烯酸甲酯，并将三氟丙基 POSS 封端的甲基丙烯酸甲酯与纯 PMMA 共混[80]。XPS、接触角分析结果表明，三氟丙基 POSS 封端的甲基丙烯酸甲酯优先在共混膜的表面富集，膜的表面层几乎完全被三氟丙基 POSS 组分所覆盖。这种现象主要是由于三氟丙基 POSS 具有很低表面自由能所引起的。当 POSS 含量仅有 2%（质量分数）时，共混膜已具有很强的抗 Ar^+ 刻蚀性。

Zhang 等[126]合成了甲基丙烯酸酯单取代的环戊基 POSS 与甲基丙烯酸甲酯的无规共聚物。由于环己基 POSS 与聚苯乙烯之间具有较好的相容性而 PS 与 PMMA 不相容，因此利用这种含 POSS 的聚合物作为 PS/PMMA 混合物的增溶剂。用扫描透射 X 射线显微镜（STXM）和扫描探针显微镜（SPM）研究了含

POSS 无规共聚物与 PS/PMMA 共混物，如图 20 所示。研究结果表明，甲基丙烯酸酯单取代的环戊基 POSS 的加入减少了分散相的尺度，增强了 PS/PMMA 之间的界面强度。该报道为改善两个不相容聚合物之间的相容性提供了一种新的思路。

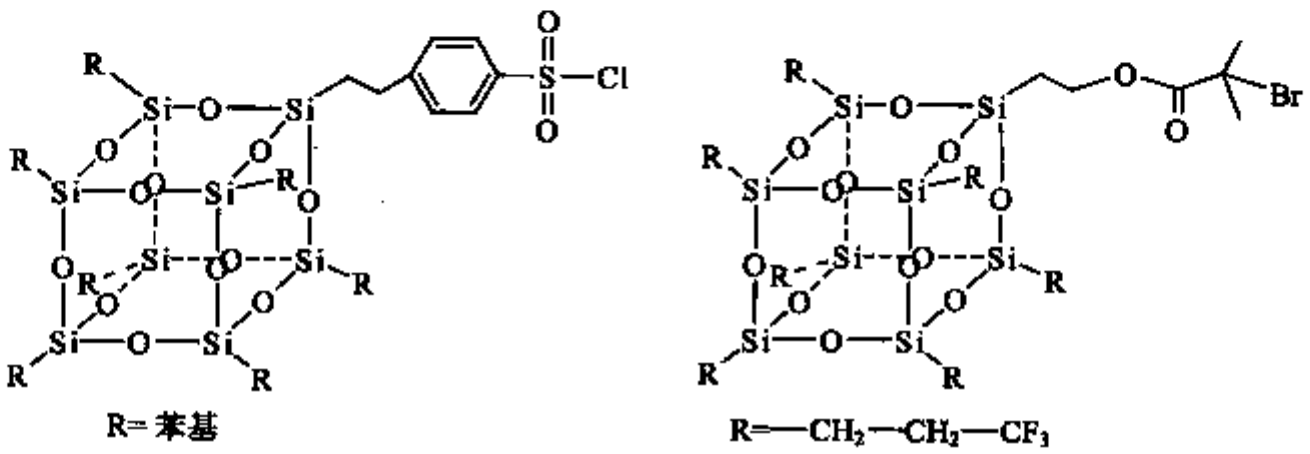


图 19　POSS 大分子引发剂的结构

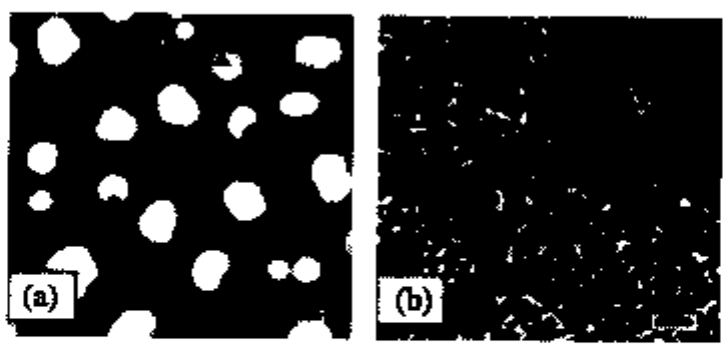


图 20　扫描透射 X 射线显微镜照片

(a) 含 2%（质量分数）环戊基 POSS 的 PS/PMMA 共混物；(b) 含 10%（质量分数）环戊基 POSS 与 MMA 共聚物的 PS/PMMA 共混物

3）降冰片烯类[120,127~129]

Mather 等[127] 合成了两种降冰片烯单取代的 POSS 单体（c-C_5H_9，c-C_8H_{11}），然后以钼卡宾络合物 $Mo(C_{10}H_{12})(C_{12}H_{17}N)(OC_4H_9)_2$ 作为催化剂，在氯仿溶液中通过开环易位聚合合成了不同组成的降冰片烯-POSS 单体与降冰片烯无规共聚物。合成路线如图 21 所示。研究表明，共聚物的力学松弛行为及微相结构与 POSS 端角的基团有关。

Constable 等[128] 用二环戊二烯（DCPD）分别与单降冰片烯及三降冰片烯取代的异丁基 POSS 单体，在 60℃条件下进行开环易位聚合，制得不同 POSS 含量的新型热固性杂化聚合物，如图 21 所示。单取代降冰片烯-异丁基 POSS 单体降低了 PDCPD 的交联密度，而三取代降冰片烯-异丁基 POSS 单体增加了 PDCPD的交联密度。当 POSS 含量较高时，单取代降冰片烯-异丁基 POSS 发生团聚，而三取代降冰片烯-异丁基 POSS 则均匀分散在聚合物基体中。

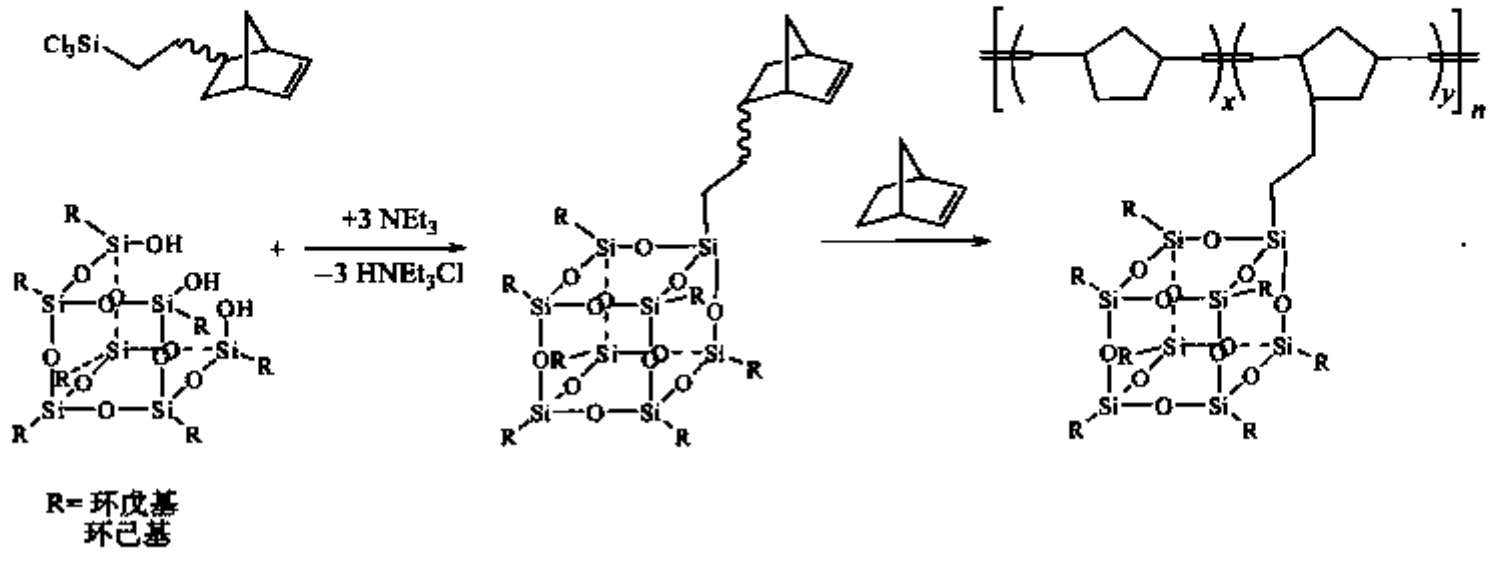


图 21 降冰片烯单取代的 POSS 单体及共聚物的合成

4）聚硅氧烷类[53, 89, 95, 130~134]

Lichtenhan 等[53] 通过两种途径分别合成了以 POSS 为骨架的聚硅氧烷和 POSS 作为侧基的聚硅氧烷。一种是利用含两个硅醇羟基的 POSS 分子与二氯硅烷进行一步法缩聚合成了一系列的以 POSS 为骨架的 POSS-聚硅氧烷共聚物。如图 22 所示。含环己基 POSS 共聚物的热分解温度大约为 500℃，比聚二甲基硅氧烷有显著提高。另一种是利用单乙烯基 POSS 与含硅氢键的聚硅氧烷进行硅氢化加成反应来制备的。随着 POSS 含量的增加，复合物的玻璃化温度随之增加。反应如图 22 所示[134]。

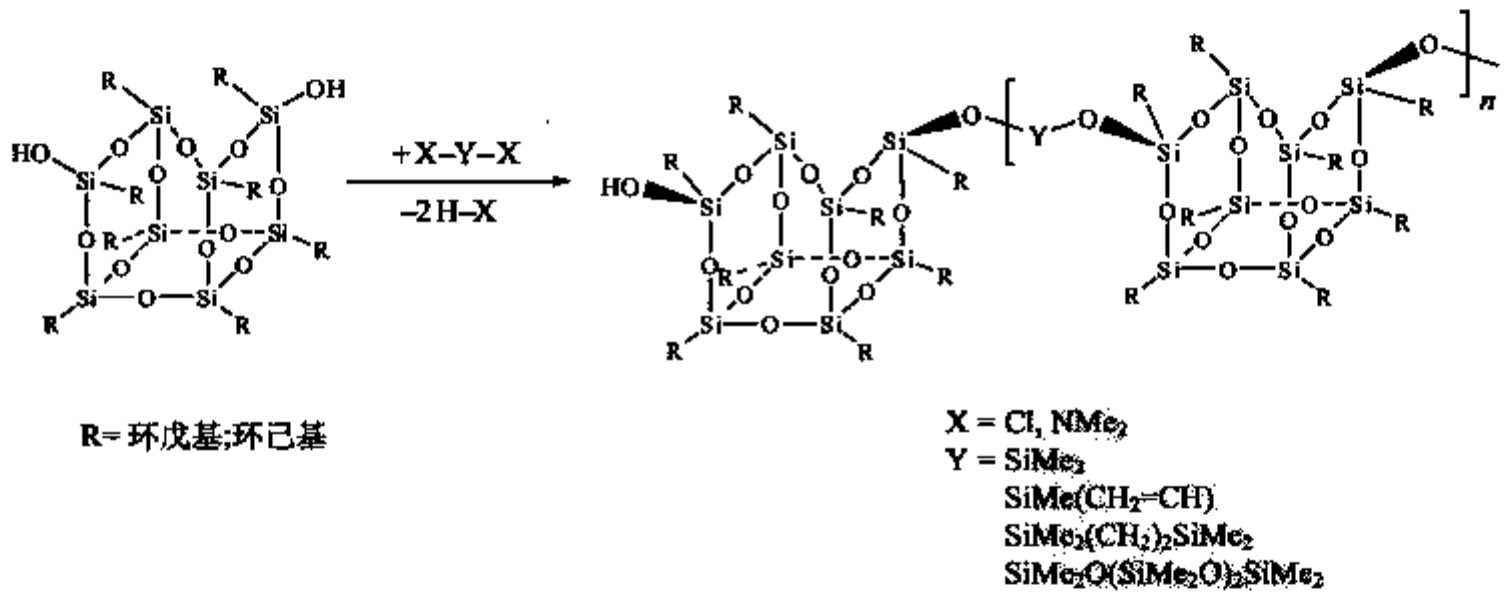


图 22 POSS 为骨架的有机硅-POSS 共聚物的合成

Hottle 等[130,132,133] 发现，聚二甲基硅氧烷（PDMS）分别与八异丁基 POSS 和七异丁基 POSS 三硅醇共混物，可以在空气/水表面形成均匀分散的稳定的 Langmuir 单层膜，随着 POSS 含量的增加，POSS 分子之间发生团聚，使单层膜转变为双层膜及多层膜，并对聚集机理进行了研究。这为理解在聚合物共混物

内以及在涂层表面 POSS 分子的聚集机理提供了一种很好的参考（图 23）。

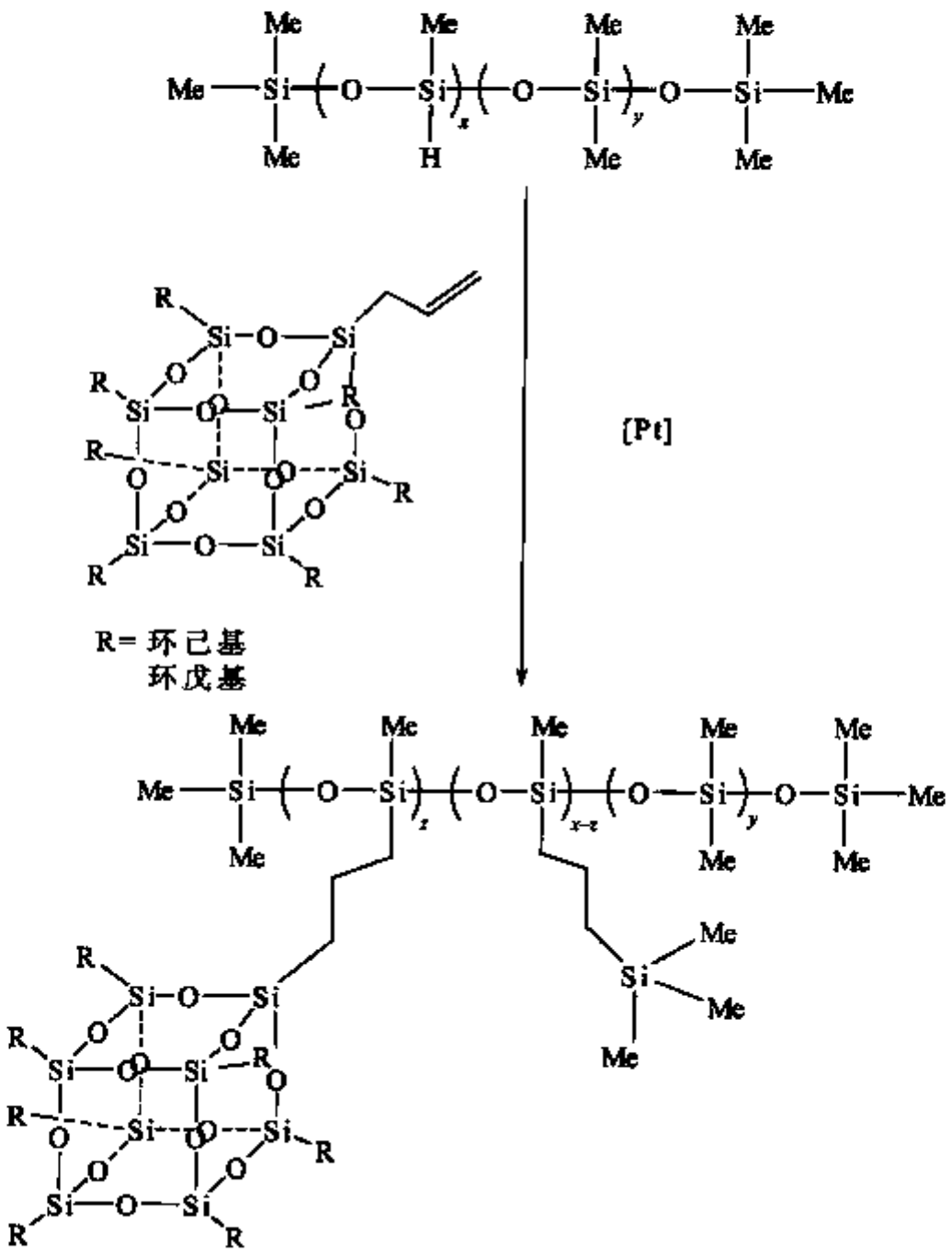


图 23 POSS 为侧链的有机硅-POSS 共聚物的合成

3.3.2 结晶性聚合物

1）聚烯烃类[91,84,129,135,136]

Tsuchida[94]合成了一种七乙基癸烯 POSS 分子，并用茂金属催化剂，合成了均聚七乙基癸烯 POSS 以及七乙基癸烯 POSS 分别与乙烯、丙烯的二元共聚物（图 24）。热分析结果表明，17.2%（质量分数）（0.7%，摩尔分数）的 POSS-聚乙烯共聚物熔点为 125℃，比低密度聚乙烯（LLDPE）的熔点 132℃低。POSS 最高含量 24.5%（质量分数）（1.2%，摩尔分数）时熔点为 115℃。他们认为是由于 POSS 组分的加入使得聚乙烯的结构不规整，从而降低了结晶度。热失重分析表明，含 POSS 的聚乙烯、聚丙烯的热分解温度比对应的纯聚合物提高 30℃左右。

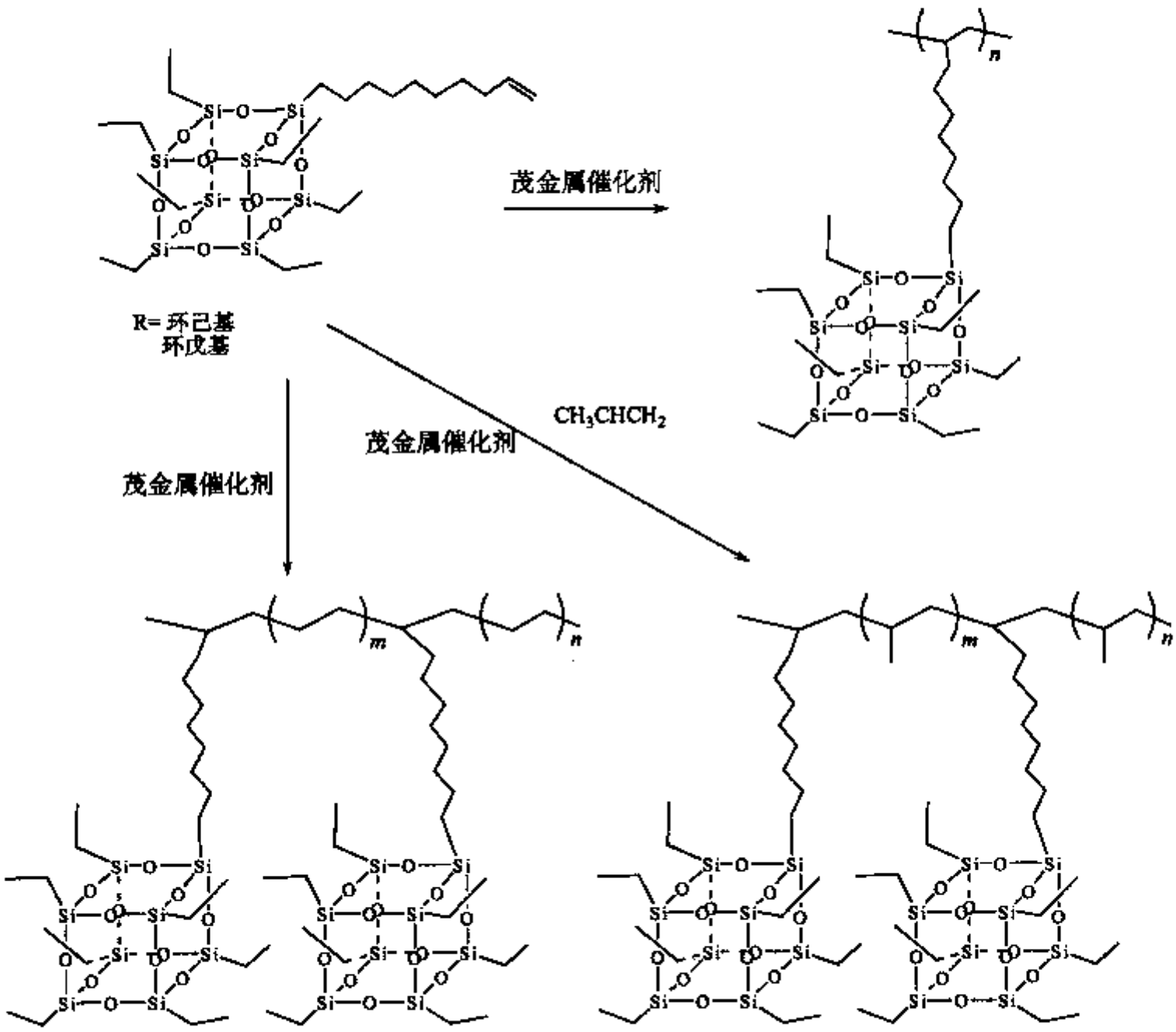


图 24 癸烯功能化 POSS 自聚及癸烯功能化 POSS 与乙烯、丙烯共聚物的合成

Zheng 等[91,129,136]用茂金属催化剂合成了降冰片烯单取代环戊基 POSS 与乙烯、丙烯的共聚物。对共聚物的结构分析表明共聚物中聚丙烯为全同结构。对所得乙烯-POSS 共聚物及相同相对分子质量的 PE 均聚物在空气氛中进行热重分析，发现在失重 5 %的情况下，含 19%（质量分数）和 27%（质量分数）的 POSS 共聚物的热分解温度各为 373 ℃和 397 ℃，比纯 PE 的热分解温度（283 ℃）分别提高了 90℃和 114℃，显示出热稳定性增强。对于丙烯-POSS 共聚物而言，由于其具有易分解的侧基，随着 POSS 含量的增加，其失重 5%（质量分数）时的热分解温度并未提高，高温残余率有所增加。用 X 射线衍射对乙烯-POSS 共聚物的结构进行了研究[136]，其结果表明，PE 和 POSS 的晶区共存于乙烯-POSS 共聚物中。共聚物的微结构是由 PE 与 POSS 两种组分共同决定的。由于两种组分之间通过共价键相连，相互限制了各自的晶体生长，PE 的晶体尺度变小而 POSS 组分表现为各相异性的晶体结构。各向同性的 POSS 分子聚集因受

到聚合物链段的限制而变成各相异性结构，可以被用于改善聚合物基体特定方向的各种性能，如力学性能、透气性能等。

2）聚乙二醇（PEG）[137~143]

Maitra 等[137]用 $(HSiMe_2O)_8Si_8O_{12}$（$Q_8M_8^H$），Markovic 等[140]用 $H_8Si_8O_{12}$（T_8^H）与乙烯基封端的聚乙二醇单甲基醚在 karstedt 催化剂作用下进行硅氢化加成反应，分别合成两种以 POSS 为核的不同相对分子质量的星形聚乙二醇。图 25 为以 $Q_8M_8^H$ 为星形聚合物核的合成示意图。对其热性能进行研究发现，POSS 的引入使 PEG 的玻璃化转变温度提高，熔融温度降低。标准熔融焓只有对应的乙烯基封端的聚乙二醇单甲基醚的 70%，这表明 PEG 的结晶度下降。TGA 结果表明，随着 POSS 含量的增加，即 PEG 链段长度的减少，星形聚合物的热分解温度随之增加，高温残余率随之提高。

Mya 等[139]对以 Q_8M_8 为核的新型 PEG 结晶行为进行了研究。研究结果表明，作为无机核（即 POSS）的存在使得 PEG 的结晶方式发生改变，由成核控制机理转变为扩散-成核机理，而且其结晶速度变慢，晶体尺度变小。

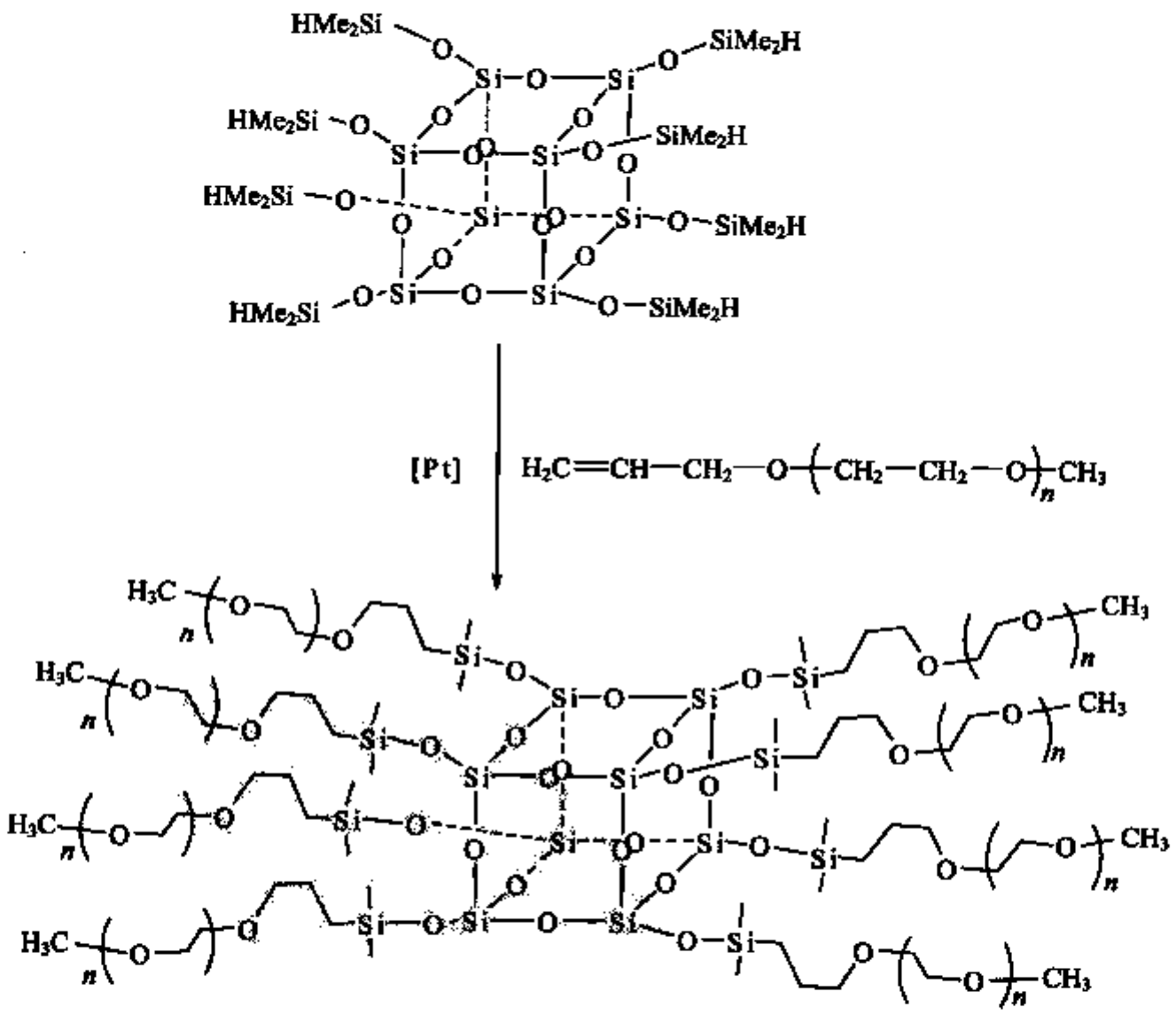


图 25 用 $Q_8M_8^H$ 合成八臂星形聚乙二醇

Zheng 等[143]用八丙基缩水甘油醚 POSS 在 PEO 存在的条件下，原位与 4，4′-二羟基二苯甲烷交联形成 PEO/POSS 互穿网络复合材料。研究表明，POSS 交联网络与 PEO 之间具有强烈的氢键相互作用，使此复合材料为均相结构。随着 POSS 含量的增加，材料的热性能以及表面疏水性能也随之提高。

3）聚己内酯（PCL）类[118,119,144]

Zheng 等[118]与 Chang 等[144]采用不同的 POSS 引发剂通过开环聚合分别合成了以 POSS 为核的八臂星形聚己内酯（PCL）。Zheng 等研究了不同相对分子质量的以 POSS 为核的八臂星形聚己内酯的晶体结构以及等温结晶行为。其结果表明，POSS 的引入没有改变聚己内酯的晶体结构。随着 POSS 含量的增加，即 PCL 链段长度的减少，聚己内酯的平衡熔点和晶体生长速率增加，表面折叠自由能降低，这主要是由于 POSS 核对 PCL 链段的结晶起到异相成核的作用，从而促进了结晶的进行。运用七苯基-羟丙基 POSS，Zheng 等[163]还合成了 POSS 封端的聚己内酯，该聚己内酯大分子具有有机-无机双亲性，其结晶行为与以 POSS 为核的星状八臂聚己内酯存在着差别。

3.3.3 含 POSS 的热固性聚合物体系

1）环氧树脂[64,66,70,72,100,112,117,145~149]

对含 POSS 的环氧树脂复合体系研究得比较多。Lee 等[145]选用了两种不同的单环氧基的 POSS 来制备环氧树脂复合材料。图 26 为反应示意图。首先让 POSS 与丁二醇缩水甘油醚（BDGE）、固化剂 Jeffamine D-230 混合均匀，在 60℃条件下预反应 3h，形成 POSS-环氧树脂预聚物。然后加入环氧单体 DGEBA，在 100℃条件下固化 24h，得到 POSS 增强的环氧树脂纳米复合材料。随着 POSS 含量的增加，环氧树脂基体的玻璃化转变温度随之增加且转变范围变宽。在玻璃化温度下进行的热老化实验表明，POSS 增强环氧树脂达到结构平衡所需要的时间比纯环氧树脂要长。这些都归因于 POSS 的引入阻碍了环氧基体链段的运动。研究还表明，POSS 的引入显著提高了环氧树脂的热稳定性，而材料的热形变性能并没有发生改变。

Li 等[148]将一种带有四个环氧基的 POSS 分子与脂肪族环氧预聚体共固化制备了环氧树脂/POSS 纳米复合物。POSS 结构示意图如图 27 所示。POSS 含量最大为 75%（质量分数）。POSS 含量为 25%（质量分数）的复合材料比纯环氧树脂表现出更低的玻璃化转变温度，这个现象归因于 POSS 笼形结构的存在使得环氧树脂固化不完全。

Laine 等[64,66,70,72,100,149]用不同种类的具有八个环氧基或八个氨基的 POSS 分子改性环氧树脂，研究发现，环氧树脂/POSS 复合材料的动态力学性能、断裂强度以及热稳定性能由 POSS 端角的 R 官能团的类型、环氧树脂基体的种类以

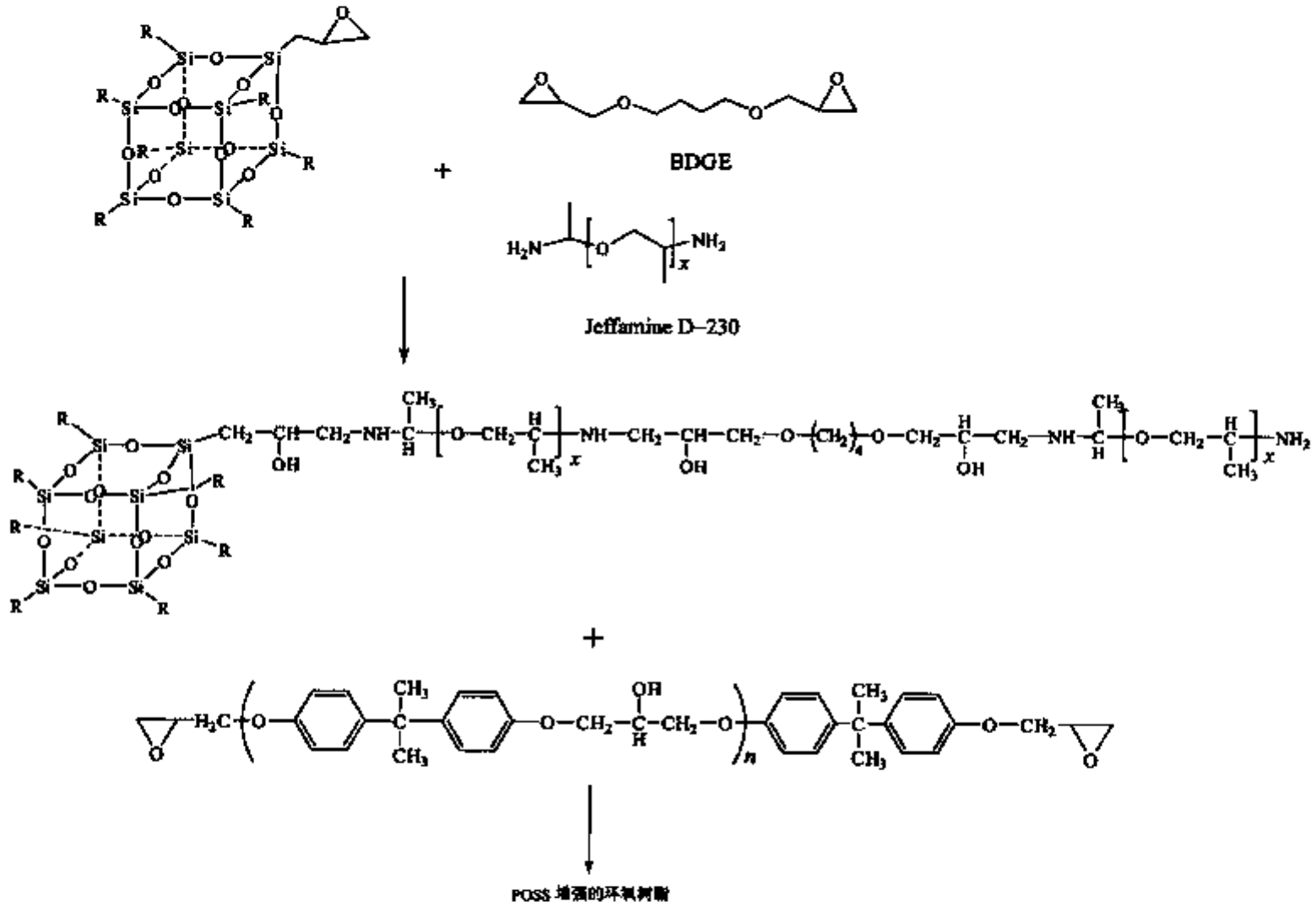


图 26 POSS 增强环氧树脂复合材料的固化反应示意图

及 POSS 与有机组分之间的铆合结构等因素共同决定。图 27 为所选用的环氧基或氨基的 POSS 分子。

Zheng 等[117]使用两种结构相似的 POSS 单体，八硝基苯基笼形倍半硅氧烷（OnpPOSS）和八胺基苯基笼形倍半硅氧烷（OapPOSS），用原位聚合的方法分别制备了含有 POSS 的环氧树脂复合材料。固化前，所有的环氧单体 DGEBA、固化剂 DDM 和 POSS 单体的混合物都是均匀透明的，表现出很好的相容性。固化后，两种复合材料的形态结构与 POSS 的 R 基团有很大关系。OnpPOSS 与环氧预聚体不反应，固化后得到具有相分离形态结构的复合材料。OapPOSS 可作为环氧单体的固化剂，因此固化后得到了均相结构的材料。研究表明，这两种具有不同相结构的含 POSS 的复合材料的热性能、动态力学性能及热稳定性能等都与 POSS 的 R 基团密切相关。作者认为，POSS 笼形结构对于玻璃化转变温度的影响在很大程度是取决于 POSS 的 R 基团的类型以及聚合物基体的类型。在复合材料中，可能存在两种相互竞争的因素来决定材料的玻璃化转变温度：一方面，POSS 笼形结构的存在会阻碍高分子链段的运动性，从而使玻璃化温度升高；另一方面，POSS 分子的引入可能会增加体系的自由体积，导致玻璃化温度下降。因此，含 POSS 复合材料的玻璃化转变行为是两种因素全面体现的结果。

Zheng 等[112]用不完全缩合的七苯基 POSS 三硅醇对环氧树脂进行了改性。利用催化剂乙酰丙酮铝促进了 POSS 上的硅醇羟基与环氧单体 DGEBA 上的环氧基团发生反应，抑制了 POSS 无机组分相分离的趋势，成功制备出纳米结构的环氧树脂复合材料（图 28）。不加入催化剂则得到反应宏观相分离结构的复合材料。两种不同形态结构的材料具有不同的性能。纳米结构的复合材料比相分离复合材料具有更好的性能。

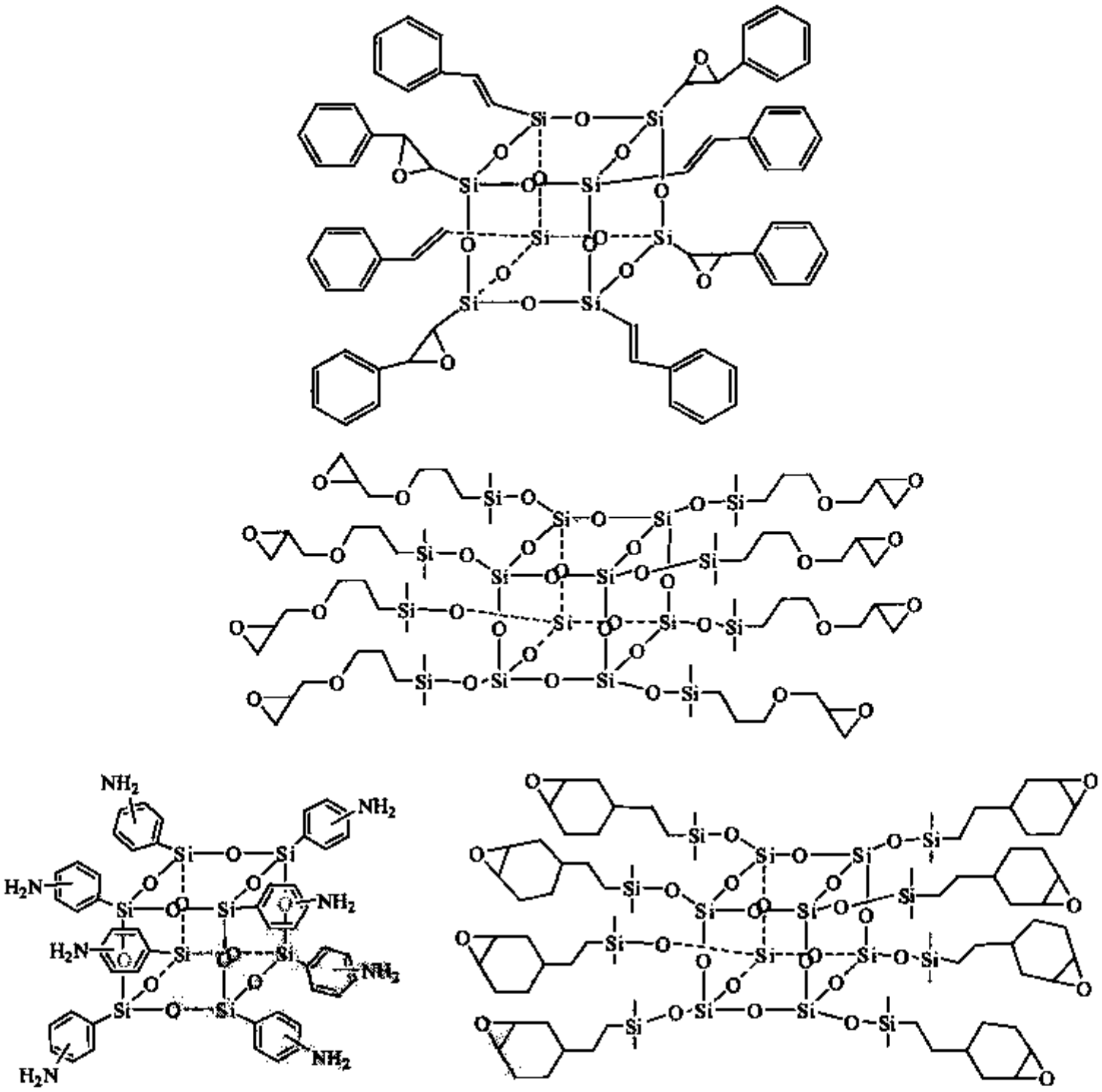


图 27　不同环氧基 POSS 的结构示意图

最近，Zheng 等[168,169]合成了以 POSS 为端基的“蝌蚪”形双亲性大分子（图 29），这是一类类似于双亲性嵌段共聚物的大分子。运用这些双亲性分子在热固性环氧树脂中能进行自组装的特点，他们成功地制备了具有纳米尺度上微结

构的热固性环氧树脂。研究结果表明，由于有机硅（或氟）化合物具有低表面能的特点，这些双亲性大分子中的 POSS 组分会在材料表面引起富集，从而降低材料表面能进而提高材料的疏水性质。

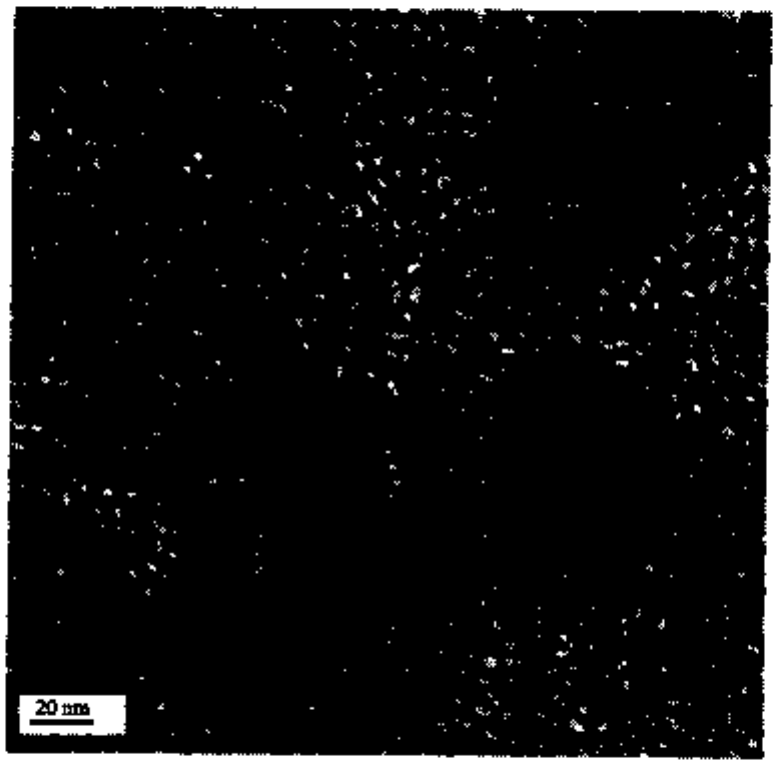
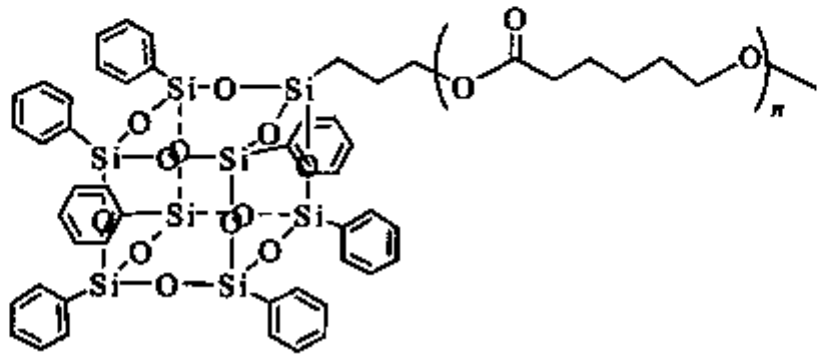
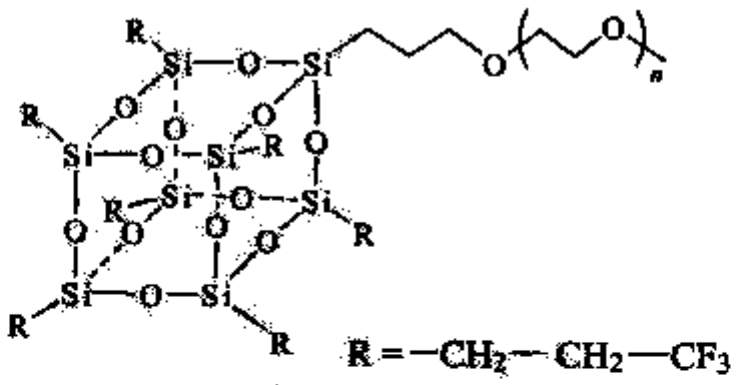


图 28　通过加入[Al]催化剂制备的苯基 POSS 三硅醇含量为 10%（质量分数）的环氧树脂纳米复合材料的 TEM 照片



POSS封端的聚ε-己内酯



POSS封端的聚氧化乙烯

图 29　两种含 POSS 的“蝌蚪”形双亲性大分子

2）聚酰亚胺（polyimide）[70,144]

Laine 等[109]用八胺基苯基 POSS（OAPS）与均苯四甲酸酐（PMDA）在 NMP 溶液中低温混合，然后在 130℃下反应 2h，生成酰胺酸，然后将其置于铝盘中，逐步升温直到 400℃，生成含 POSS 的聚酰亚胺。所得到的材料由于交联密度太高，表现出很强的脆性。为此，他们做了一些改进，采用二苯醚四甲酸二酐（OPDA）/4，4′-二氨基二苯醚（ODA）/OAPS 为原料制备了不同 POSS 含量的聚酰亚胺复合材料[70]。随着 POSS 含量的增加，复合材料的热稳定性随之增加。当 POSS 含量大于 60%（摩尔分数）时，复合材料不会发生宏观松弛，并且热失重 5%所对应的温度大于 570 ℃，压缩模量大约为 3.8 GPa。

Leu 等[150~152]合成了不同的 POSS 分子，如图 30 所示。（a）具有两个胺基，通过胺基与均苯二酸酐/4，4′-二胺基二苯醚反应合成了 POSS 侧链的聚酰亚胺复合材料。（b）利用苄基氯与带有酚羟基的可溶性聚酰亚胺反应合成了 POSS 侧链的聚酰亚胺复合材料。（c）利用带有一个氨基的 POSS 分子，合成了 POSS 封端的聚酰亚胺。研究发现，含 POSS 聚酰亚胺的介电常数降低，该现象归因于 POSS 在基体中引入了纳米微孔。对于以 POSS 为侧链的聚酰亚胺，当 POSS 含量较高时，POSS 结晶会形成较为有序的结构。

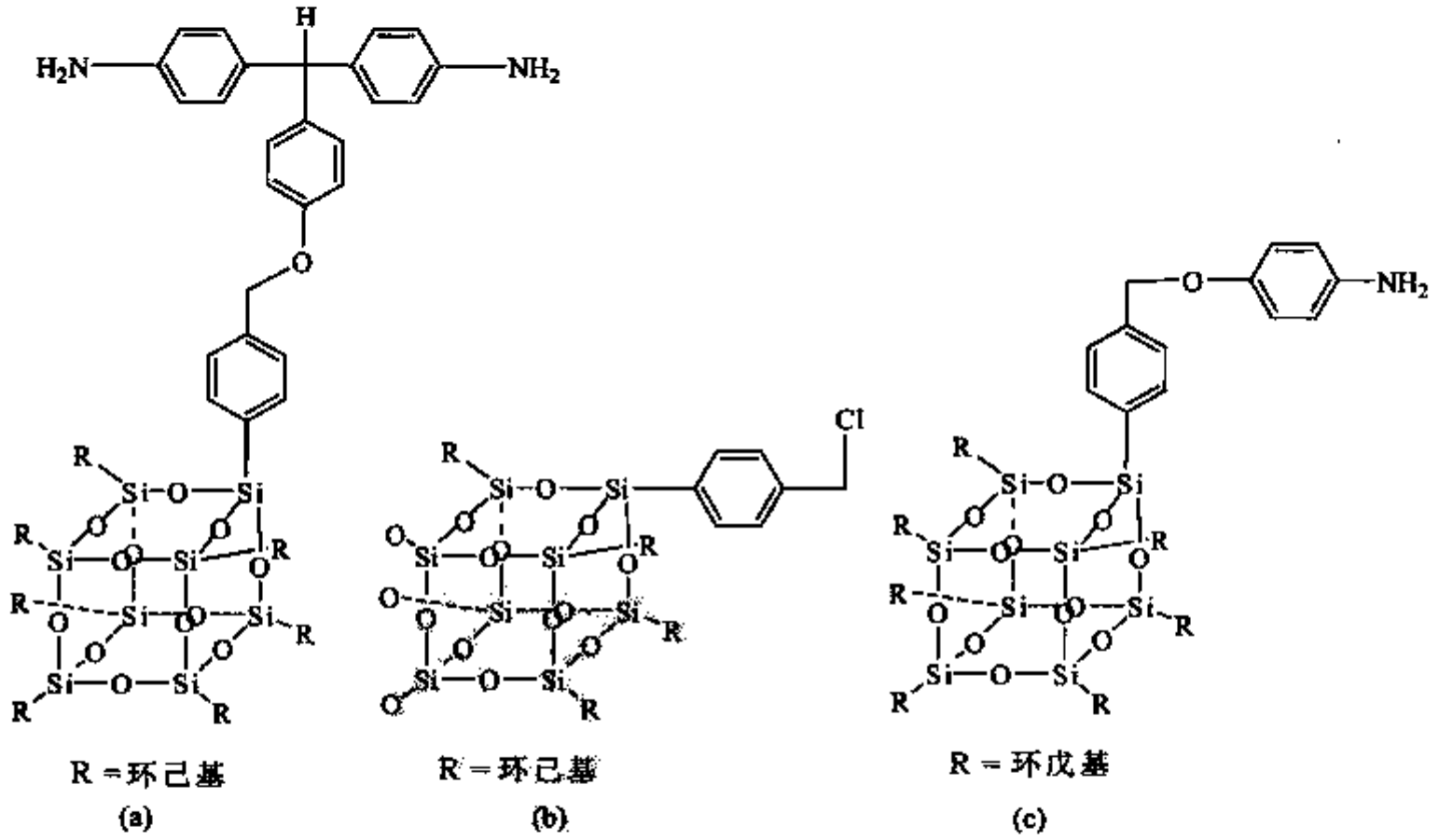


图 30　制备 POSS/PU 复合材料所用 POSS 单体的结构示意图

3）聚苯并噁嗪（polybenzoxazine）[114,153~155]

Chang 等[153]采用两种不同方式合成了苯并噁嗪基团单取代的 POSS 分子。一种是用单氢七异丁基 POSS 通过硅氢化加成带双键的苯并噁嗪合成；另一种是

用单胺基取代的异丁基 POSS 分子与苯酚/甲醛反应制备的。将苯并噁嗪基团单取代的 POSS 分子与苯并噁嗪单体共聚制备了含 POSS 的聚苯并噁嗪复合材料。研究表明，该复合材料具有更高的玻璃化转变温度以及更高的热稳定性。

Zheng 等[114]采用两步法用八缩水甘油醚 POSS 制备了聚苯并噁嗪复合材料（图 31）。第一步反应是开环自聚合生成聚苯并噁嗪，第二步是聚苯并噁嗪上的酚羟基与 POSS 分子上的环氧基团发生原位反应。图 31 为反应示意图。这种通过原位反应进行的复合方式增加了基体的交联度。含 POSS 的聚合物玻璃化转变温度有显著的提高。聚合物玻璃化转变温度为 163℃而复合材料的转变温度为 220～260℃。这表明在此体系中，POSS 以分子水平分散在聚合物中，对高分子链段运动起到阻碍作用。动态力学测试表明，材料的橡胶态的储能模量随着 POSS 含量的增加而提高。复合材料的热稳定性和阻燃性都有显著的提高。

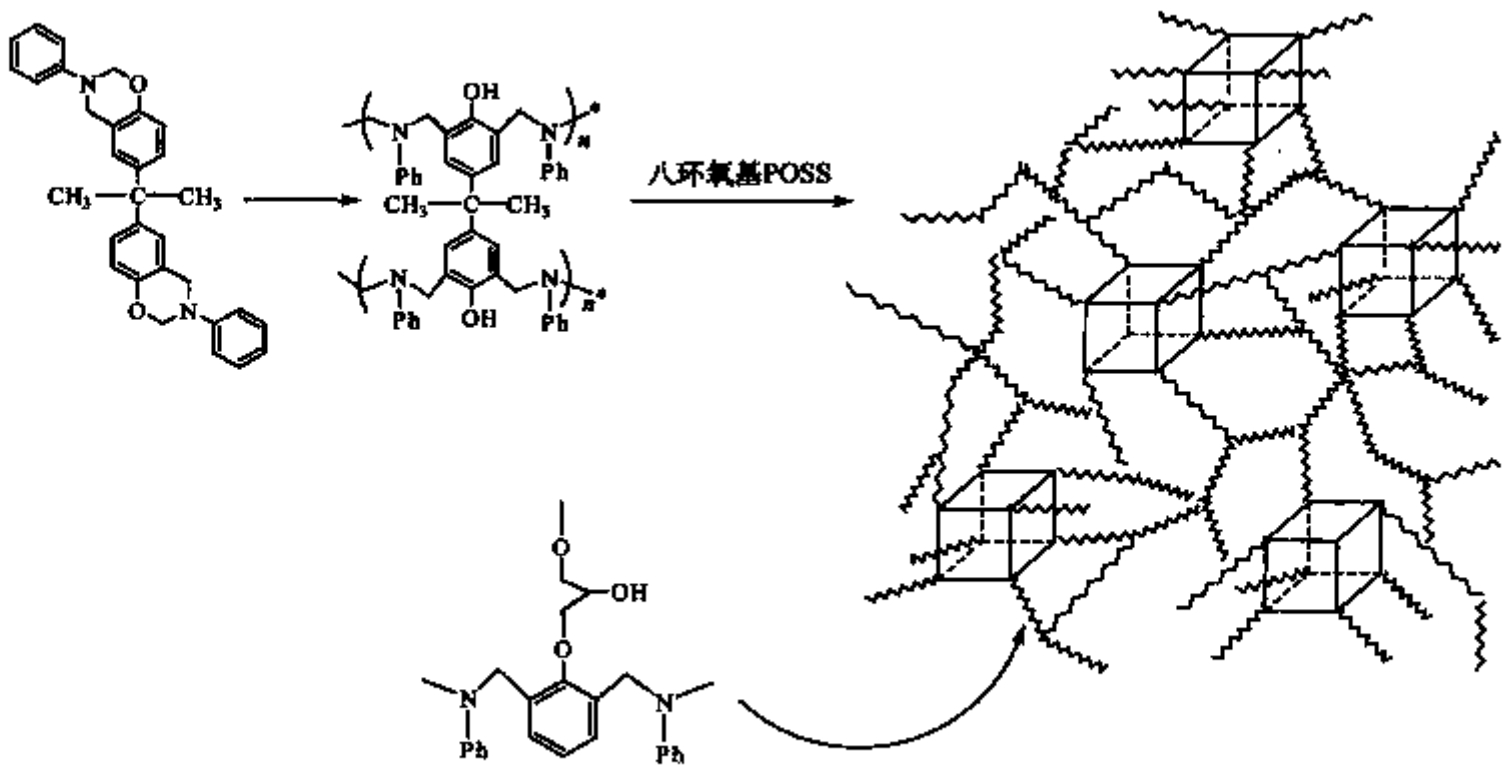


图 31　制备聚苯并噁嗪/POSS 纳米复合材料

3.3.4　含 POSS 的弹性体体系[111,113,156～160]

POSS 改性聚合物大多是关于热塑性和热固性树脂的。有 POSS 改性弹性体的报道相对较少，主要集中在含 POSS 的聚氨酯（PU）复合材料的制备方面。Hsiao 等[156,157]用 1-[3-(丙基双酚 A）丙基二甲基硅烷] POSS（BPA-POSS）作为聚氨酯的扩链剂，将 POSS 接枝到线形聚氨酯主链上。利用广角 X 射线衍射（WAXD）、小角 X 射线散射（SAXS）和透射电镜（TEM）等研究了含 POSS 的线形聚氨酯的结构与性能，研究发现，POSS 的引入大大地提高了材料的抗张模量和强度。广角 X 射线衍射（WAXD）数据表明，POSS 分子在硬段微区形成了纳米尺度的晶粒；小角 X 射线散射（SAXS）数据表明，在应变大于 100%时，

杂化体中 POSS 微晶的平均尺寸在减小。Zheng 等[111]采用八胺基苯基倍半硅氧烷（OapPOSS）合成和表征了含 POSS 的聚氨酯交联网络。图 32 为合成示意图。用 POSS 单体和 4，4′-亚甲基双-(2-氯苯胺)（MOCA）一起用作聚氨酯预聚体的交联剂。研究发现，少量的 POSS 笼形分子的加入，提高了聚氨酯的玻璃化转变温度，并使玻璃态储能模量和橡胶平台比纯聚氨酯有显著增加，这是由于 POSS 对聚氨酯网络的纳米增强效应。Turri[158]等、Oaten[159]等报道了用 POSS 改性线形聚氨酯，并对材料的表面性能进行了研究。研究结果表明，材料的表面自由能显著下降，表面疏水性能明显提高。最近，Zheng 等[113]用八缩水甘油醚倍半硅氧烷（OpePOSS）和 MOCA 作为 PU 预聚物的交联剂制备了交联的 PU（图 32）。对材料性能的研究发现，含 POSS 的 PU 复合材料的玻璃化转变温度以及热稳定性均得到了提高。随着 POSS 含量的增加，PU 的拉伸模量和拉伸断裂强度也随之增加，断裂伸长率随之下降，这表明 POSS 对于 PU 基体有增强作用。表面接触角测试和 X 射线光电子能谱（XPS）显示，POSS 笼形分子在材料表面形成富集，降低了材料的表面自由能，从而提高了材料的表面疏水性能。

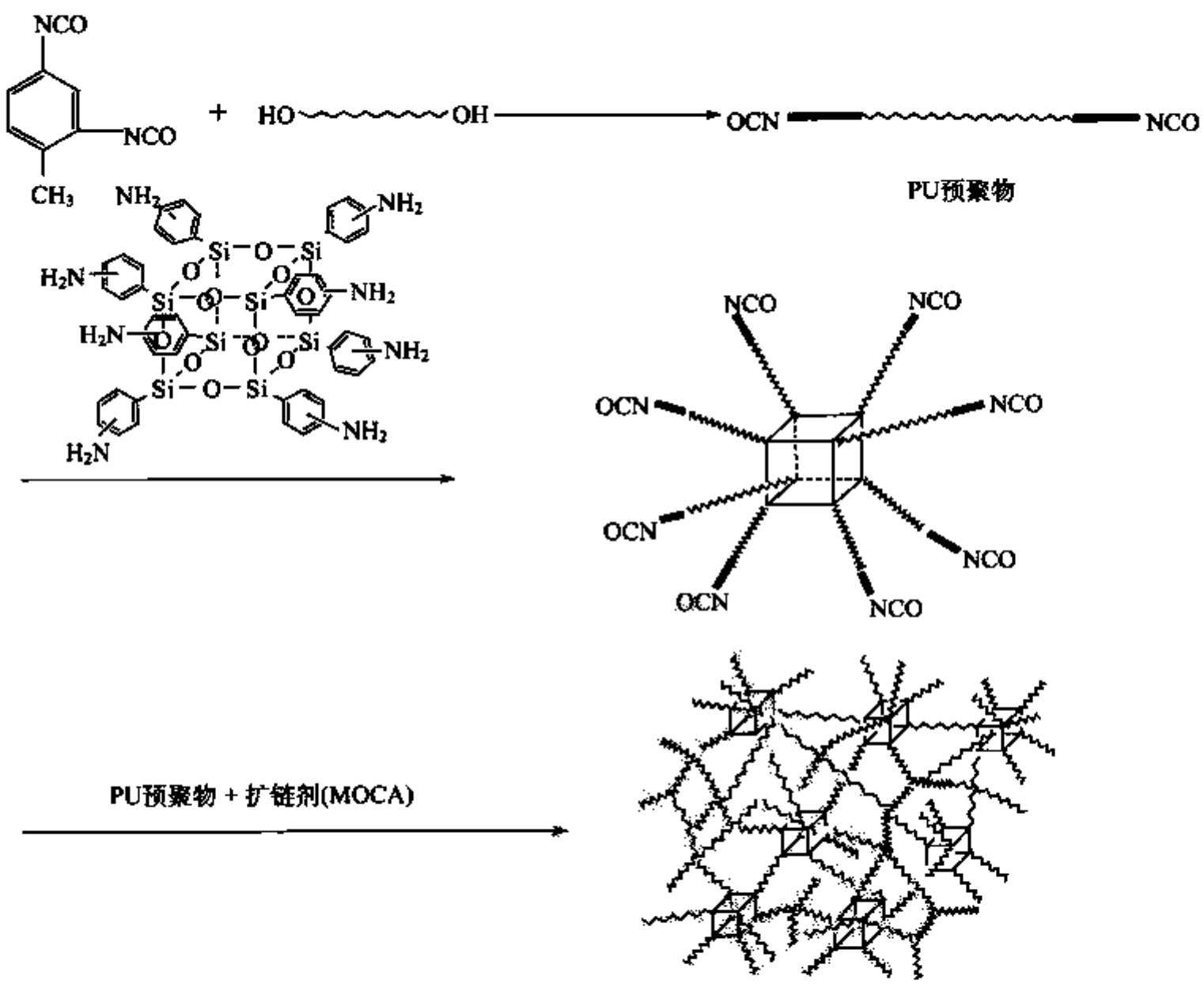


图 32　聚氨酯/PU 复合材料的合成示意图

3.3.5 含 POSS 的功能高分子体系

1）光敏聚合物体系

Laine 等[57]用 $Q_8M_8H_8$ 和 Q_8H_8 在 Karstedt 催化剂作用下合成了具有不同数目环氧基团的 POSS 分子。这种 POSS 分子可以用六氟磷酸三芳基锍作为催化剂，在紫外光下发生阳离子开环聚合。Laine 等[58]还报道了带有可光固化基团甲基丙烯酸酯基团 POSS 单体的合成。

Zheng 等[101]通过肉桂酰氯与八氨基苯基倍半硅氧烷的反应合成了一种新型的具有光敏性的八肉桂酰胺苯基多面体齐聚倍半硅氧烷（OcapPOSS）。图 33 为复合材料的制备过程示意图。由于 OcapPOSS 与光敏聚合物聚乙烯醇肉桂酸酯（PVCIN）具有很好的相容性，因此通过紫外光照射含 OcapPOSS 的 PVCIN 混合物，体系发生原位的紫外光交联反应制备了不同 OcapPOSS 含量的 PVCIN 纳米复合材料。通过傅里叶红外光谱（FTIR）来研究复合材料紫外光固化动力学，发现 PVCIN/OcapPOSS 混合物的紫外光交联速率比两种纯组分要稍微低一点，这主要是由于 POSS 笼形结构对于聚合物基体具有纳米增强作用。POSS 笼形结构的加入限制了 PVCIN 大分子链段的运动，阻碍了四元丁烷环状结构的形成。

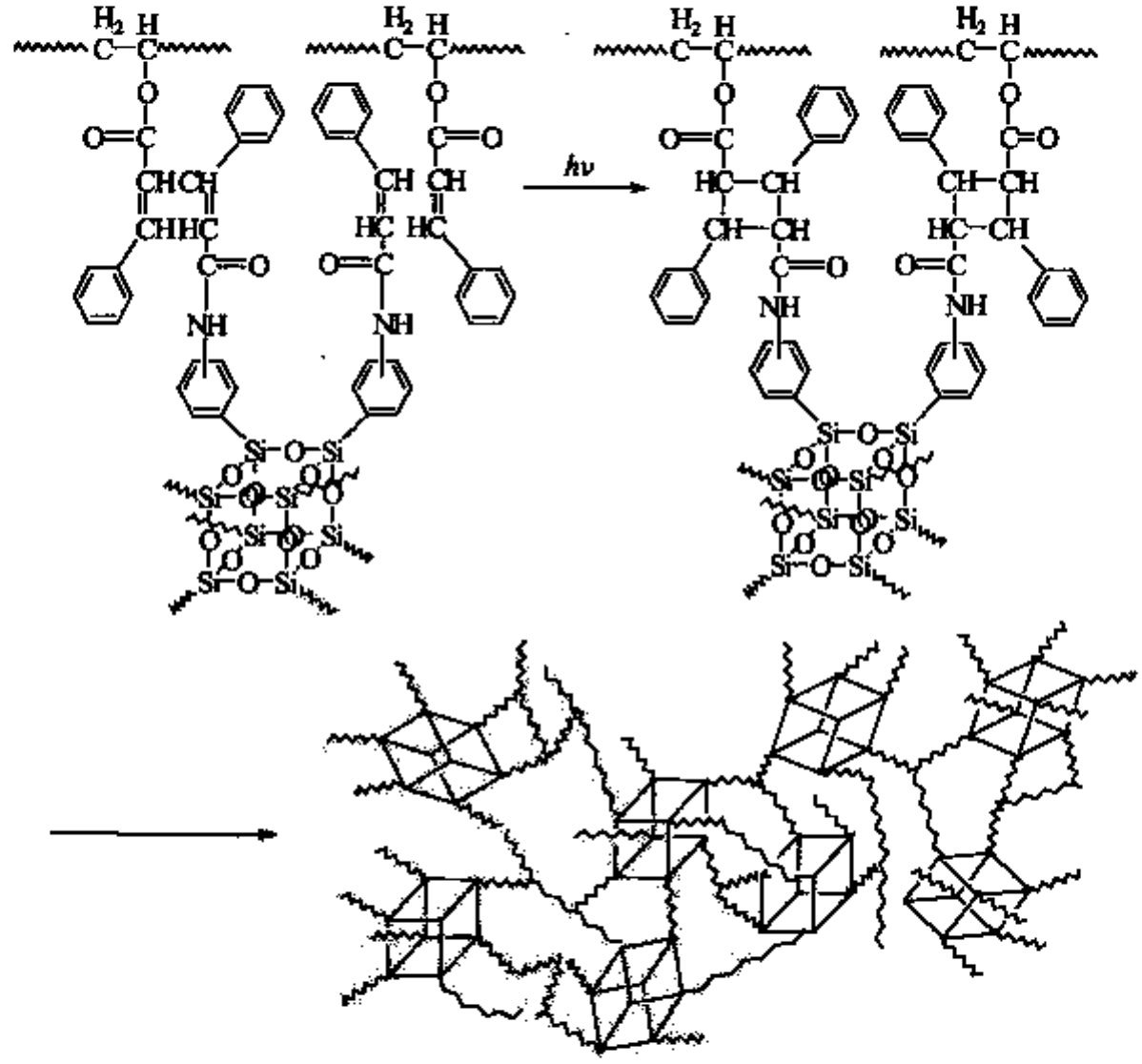


图 33 PVCIN 和 OcapPOSS 共交联反应生成 PVCIN/OcapPOSS 纳米复合物的示意图

示差扫描量热法（DSC）的研究结果表明，纳米复合材料的玻璃化转变温度比纯 PVCIN 的有所增加。热重分析（TGA）结果表明，含有 POSS 的 PVCIN 纳米复合材料具有更好的热稳定性和阻燃性能。这主要是因为 POSS 笼形结构的引入使 PVCIN 基体的燃烧变得更加困难。

最近，Chang 等[161]报道 POSS 组分在丙烯酸光敏树脂中的存在，可大大地提高材料的光敏性和光聚合速率，而材料的透明性仅有很小的降低。

2) 含 POSS 的超分子络合物

Chang 等[162]和 He 等[163]分别报道了以 POSS 为核的八臂星形 PCL 和 PEO 与 α-CD 的包含络合物（inclusion complexes）。他们发现，有机/无机星形聚合物的包结配位效率比对应的线形聚合物要低。这被归因于 POSS 笼形结构对于 ICs 的形成具有空间阻碍作用[162, 163]。

Zheng 等[119]合成了不同相对分子质量的 POSS 封端的聚己内酯（POSS-capped PCL）。然后将此聚合物作为主体，与 α-CD 形成超分子络合物。图 34 为制备超分子络合物的示意图。POSS-capped PCL 分子结构中含有有机部分（PCL 链段）以及无机部分（倍半硅氧烷结构单元），是一种新型的双亲性聚合物。利用此双亲性分子上的有机部分（PCL 链段）与 α-CD 之间的包含配位作用来制备双亲性的超分子络合物。因为 PCL 链段中的一段连接在尺寸大约为 1.0nm 的倍半硅氧烷（POSS）笼形结构上，而 POSS 的尺度超过了 α-CD 分子空腔的大小，所以包含配位只能从 PCL 链段的自由一端进入 α-CD 的空腔中。POSS-capped PCL 作为一个理想模型，用于排除星形聚合物上不同聚合物链之间的相互排斥作用而仅仅只考虑 POSS 分子的空间位阻作用。通过核磁共振氢谱计算出 ICs 中 PCL 重复单元与 α-CD 分子的计量比。在相对分子质量适合的 POSS-capped PCL（M_n= 3860，9880）形成的 IC 中，计量比接近 1∶1（mol/mol）（CL 单元∶α-CD），而对于 PCL 链段比较短的 POSS-capped PCL（M_n= 1720，2490）分子形成的 IC 中，计量比大于 1∶1（CL 单元∶α-CD，mol/mol）。可以认为，由于 PCL 链段太短，而且封端 POSS 笼形结构的运动性差这两个因素限制了连接在 POSS 上的 PCL 链段的运动，PCL 链段较短的 POSS-capped PCL 与 α-CD 的络合效率下降。

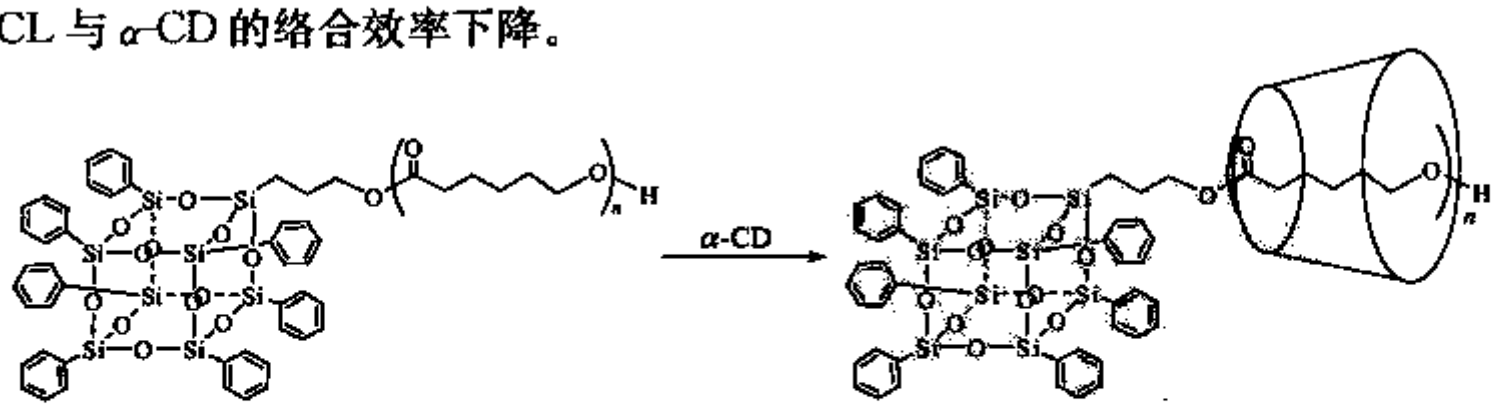


图 34 POSS-capped PCL 与 α-环糊精形成超分子络合物的反应示意图

3）含 POSS 的温敏性聚合物

最近，Zheng 等[170]报道了利用八环氧基 POSS 与聚（*N*-异丙基）丙烯酰胺之间的原位（*in situ*）反应成功制备了 POSS 交联的水凝胶。研究结果表明，同纯的有机凝胶相比，该有机/无机杂化的凝胶表现出提高的快速响应性。作者把这种凝胶性质的提高归结为由于 POSS 组分的引入，体系中形成了大量具有纳米尺度的疏水微区。

4. 结 束 语

综上所述，利用 POSS 分子来控制聚合物材料的结构和性能是一种行之有效的手段。近年来，将 POSS 分子进行各种功能化，并通过各种聚合方式制备聚合物/POSS 复合材料的研究已经取得了较大的进展。制备出的各种不同聚合物基体的复合材料具有优秀的热性能、阻燃性能以及表面性能。随着研究的深入，POSS 在功能性高分子领域的应用也变得越来越广泛。功能高分子领域将会是 POSS 技术今后的研究重点和热点所在。

参 考 文 献

[1] Whitesides G M, Mathias J P, Seto C T. Molecular self-assembly and nanochemistry): A chemical strategy for the synthesis of nanostructures. Science, 1991. 254 (5036): 1312～1319

[2] Lan T, Kaviratna P D, Pinnavaia T J. Mechanism of clay tactoid exfoliation in epoxy-clay nanocomposites. Chemistry of Materials, 1995, 7 (11): 2144～2150

[3] Giannelis E P, Krishnamoorti R, Manias E. Polymer-silicate nanocomposites: Model systems for confined polymers and polymer brushes. Polymers in Confined Environments, 1999, 138: 107～147

[4] Brinker C, Scherer G. Sol-Gel Science: The physics and chemistry of Sol-Gel processing. New York: Academic Press, 1990

[5] Andrews M P, Najafi S I. Passive and active sol gel materials and devices. Critical Reviews of Optical Science and Technology, 1997, 253～285

[6] Schubert U, Huesing N, Lorenz A. Hybrid inorganic-organic materials by sol-gel processing of organofunctional metal alkoxides. Chemistry of Materials, 1995, 7 (11): 2010～2027

[7] Crivello J V, Song K Y, Choshal R. Synthesis and photoinitiated cationic polymerization of organic-inorganic hybrid resins. Chemistry of Materials, 2001, 13 (5): 1932～1942

[8] Okada A, Usuki A. Twenty years of polymer-clay nanocomposites. Macromolecular Materials and Engineering, 2006, 291 (12): 1449～1476

[9] Scott D W. Thermal rearrangement of branched-chain methylpolysiloxanes. Journal of the American Chemical Society, 1946, 68: 356～358

[10] Barry A J, Daudt W H, Domicone J J, Gilkey J W. Crystalline organosilsesquioxanes. Journal of the American Chemical Society, 1955, 77: 4248～4252

[11] Sprung M M, Guenther F O. The partial hydrolysis of methyltri-*n*-propoxysilane, methyltriisoprop-

oxysilane and methyltri-*n*-butoxysilane. Journal of the American Chemical Society, 1955, 77: 6045～6049

[12] Sprung M M, Guenther F O. The partial hydrolysis of ethyltriethoxysilane. Journal of the American Chemical Society, 1955, 77: 3996～4002

[13] Sprung M M, Guenther F O. The partial hydrolysis of methyltriethoxysilane. Journal of the American Chemical Society, 1955, 77: 3990～3996

[14] Sprung M M, Guenther F O. The hydrolysis of n-amyltriethoxysilane and phenyltriethoxysilane. J. Polymer. Sci., 1958, 28, 17～34

[15] Muller R, Dathe C, Heinrich L. Silicones. XLVII. A siloxane from siliconchloroform. Journal de Physiologie (Paris, 1946～1992), 1959, 9: 71～74

[16] Brown J F Jr, Vogt L H Jr, Katchman A, Eustance J W, Kiser K M, Krantz K W. Double chain polymers of phenylsilsesquioxane. Journal of the American Chemical Society, 1960, 82: 6194～6195

[17] Olsson K, Gronwall C. Octa (arylsilsesquioxanes): $(ArSi)_8O_{12}$ I. Phenyl, 4-tolyl, and 1-naphthyl compounds. Arkiv foer Kemi, 1961, 17: 529～540

[18] Vogt L H Jr, Brown J F Jr. Crystalline methylsilsesquioxanes. Inorg. Chem, 1963, 2: 189～192

[19] Brown J F Jr, Vogt L H Jr, Prescott P I. Preparation and characterization of the lower equilibrated phenylsilsesquioxanes. Journal of the American Chemical Society, 1964, 86 (6): 1120～1125

[20] Olsson K, Axen C. Octakis (arylsilsesquioxanes): $(ArSi)_8O_{12}$ II. Octa-and dodecakis (2-thienylsilsesquioxane) and their perbromo derivatives. Arkiv foer Kemi, 1964, 22 (20): 237～244

[21] Brown J F Jr. The polycondensation of phenylsilanetriol. Journal of the American Chemical Society, 1965, 87 (19): 4317～4324

[22] Brown J F Jr, Vogt L H Jr. The polycondensation of cyclohexylsilanetriol. Journal of the American Chemical Society, 1965, 87 (19): 4313～4317

[23] Frye C L, Collins W T. Oligomeric silsesquioxanes $(HSiO_3/2)_n$. Journal of the American Chemical Society, 1970, 92 (19): 5586～5588

[24] Agaskar P A, Day V W, Klemperer W G. A new route to trimethylsilylated spherosilicates. Synthesis and structure of $[Si_{12}O_{18}]$ $(OSiMe_3)_{12}$, D_{3h}-$[Si_{14}O_{21}]$ $(OSiMe_3)_{14}$, and C2v- $[Si_{14}O_{21}]$ $(OSiMe_3)_{14}$. Journal of the American Chemical Society, 1987, 109 (18): 5554～5556

[25] Agaskar P A. Organolithic macromolecular materials derived from vinyl-functionalized spherosilicates: Novel potentially microporous solids. Journal of the American Chemical Society, 1989, 111 (17), 6858～6859

[26] Agaskar P A. Facile, high yield synthesis of functionalized spherosilicates: precursors of novel organolithic macromolecular materials. Inorganic Chemistry, 1990, 29 (9): 1603

[27] Agaskar P A. New synthetic route to the hydridospherosiloxanes O_h-$H_8Si_8O_{12}$ and D_{5h}-$H_{10}Si_{10}O_{15}$. Inorganic Chemistry, 1991, 30 (13), 2707～2708

[28] Hasegawa I. Exchange of Si $(O^-)_4$ units in the cubic octameric silicate species $Si_8O_{20}^{8-}$ by MeSi $(O^-)_3$ units. Polyhedron, 1991, 10 (10): 1097～1101

[29] Hasegawa I, Motojima S. Dimethylvinylsilylation of $Si_8O_{20}^{8-}$ silicate anion in methanol solutions of tetramethylammonium silicate. Journal of Organometallic Chemistry, 1992, 441 (3): 373～380

[30] Hasegawa I. Co-hydrolysis products of tetraethoxysilane and methyltriethoxysilane in the presence of tetramethylammonium ions. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1993, 1 (1): 57～63

[31] Hasegawa I, Ishida M, Motojima S. Synthesis of silylated derivatives of the cubic octameric silicate species $Si_8O_{20}^{8-}$. Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 1994, 24 (7): 1099～1110

[32] Feher F J, Budzichowski T A. New polyhedral oligosilsesquioxanes via the catalytic-hydrogenation of aryl-containing silsesquioxanes. Journal of Organometallic Chemistry, 1989, 373 (2): 153～163

[33] Feher F J, Budzichowski T A. Syntheses of highly-functionalized polyhedral oligosilsesquioxanes. Journal of Organometallic Chemistry, 1989, 379 (1～2): 33～40

[34] Feher F J, Newman D A, Walzer J F. Silsesquioxanes as models for silica surfaces. Journal of the American Chemical Society, 1989, 111 (5): 1741～1748

[35] Feher F J, Weller K J. Polyhedral aluminosilsesquioxanes as models for aluminosilicates: Unique synthesis of anionic aluminum/silicon/oxygen frameworks. Organometallics, 1990, 9 (10): 2638～2640

[36] Feher F J, Budzichowski T A, Blanski R L, Weller K J, Ziller J W. Facile syntheses of new incompletely condensed polyhedral oligosilsesquioxanes: $[(c\text{-}C_5H_9)_7Si_7O_9(OH)_3]$, $[(c\text{-}C_7H_{13})_7Si_7O_9(OH)_3]$, and $[(c\text{-}C_7H_{13})_6Si_6O_7(OH)_4]$. Organometallics, 1991, 10 (7): 2526～2528

[37] Feher F J, Weller K J. Synthesis and characterization of labile spherosilicates: $[(Me_3SnO)_8Si_8O_{12}]$ and $[(Me_4SbO)_8Si_8O_{12}]$. Inorganic Chemistry, 1991, 30 (5): 880～882

[38] Feher F J, Budzichowski T A, Rahimian K, Ziller J W. Reactions of incompletely-condensed silsesquioxanes with pentamethylantimony: A new synthesis of metallasilsesquioxanes with important implications for the chemistry of silica surfaces. Journal of the American Chemical Society, 1992, 114 (10), 3859～3866

[39] Feher F J, Tajima T L. Synthesis of a molybdenum-containing silsesquioxane which rapidly catalyzes the metathesis of olefins. Journal of the American Chemical Society, 1994, 116 (5): 2145～2146

[40] Feher F J, Budzichowski T A. Silasesquioxanes as ligands in inorganic and organometallic chemistry. Polyhedron, 1995, 14 (22): 3239

[41] Feher F J, Budzichowski T A, Ziller J W. Synthesis and characterization of gallium-containing silsesquioxanes. Inorganic Chemistry, 1997, 36 (18): 4082～4086

[42] Feher F J, Phillips S H, Ziller J W. Synthesis and structural characterization of a remarkably stable, anionic, incompletely condensed silsesquioxane framework. Chemical Communications (Cambridge), 1997 (9): 829～830

[43] Feher F J, Soulivong D, Eklund A G, Wyndham K D. Cross-metathesis of alkenes with vinyl-substituted silsesquioxanes and spherosilicates: A new method for synthesizing highly-functionalized Si/O frameworks. Chemical Communications (Cambridge), 1997, (13): 1185～1186

[44] Feher F J, Soulivong D, Lewis G T. Facile framework cleavage reactions of a completely condensed silsesquioxane framework. Journal of the American Chemical Society, 1997, 119 (46): 11323～11324

[45] Feher F J, Soulivong D, Eklund A G. Controlled cleavage of $R_8Si_8O_{12}$ frameworks: A revolutionary new method for manufacturing precursors to hybrid inorganic-organic materials. Chemical Communications (Cambridge), 1998, (3): 399～400

[46] Feher F J, Soulivong D, Nguyen F. Practical methods for Synthesizing four incompletely condensed silsesquioxanes from a single $R_8Si_8O_{12}$ framework. Chemical Communications (Cambridge), 1998,

(12): 1279～1280

[47] Feher F J, Wyndham K D. Amine and ester-substituted silsesquioxanes: Synthesis, characterization and use as a core for starburst dendrimers. Chemical Communications (Cambridge), 1998, (3): 323～324

[48] Feher F J, Nguyen F, Soulivong D, Ziller J W. A new route to incompletely condensed silsesquioxanes: Acid-mediated cleavage and rearrangement of $(c\text{-}C_6H_{11})_6Si_6O_9$ to C_2- [$(c\text{-}C_6H_{11})_6Si_6O_8X_2$]. Chemical Communications (Cambridge), 1999, (17): 1705～1706

[49] Feher F J, Terroba R, Jin R-Z. Controlled partial hydrolysis of spherosilicate frameworks: Syntheses of endo- [$(Me_3SiO)_6Si_6O_7(OH)_4$] and endo- [$(Me_3SiO)_6Si_6O_7\{OSiMe_2(CH)_2CH_2)\}_4$] from [$(Me_3SiO)_6Si_6O_9$]. Chemical Communications (Cambridge), 1999, (24): 2513～2514

[50] Feher F J, Terroba R, Ziller J W. A new route to incompletely-condensed silsesquioxanes: Base-mediated cleavage of polyhedral oligosilsesquioxanes. Chemical Communications (Cambridge), 1999, (22): 2309～2310

[51] Feher F J, Terroba R, Ziller J W. Base-catalyzed cleavage and homologation of polyhedral oligosilsesquioxanes. Chemical Communications (Cambridge), 1999, (21): 2153～2154

[52] Feher F J, Terroba R, Jin R-Z, Wyndham K D, Lucke S, Brutchey R, Nguyen F. Silsesquioxanes and spherosilicates as precursors to hybrid inorganic/organic materials. Polymeric Materials Science and Engineering, 2000, 82: 301～302

[53] Lichtenhan J D, Vu N Q, Carter J A, Gilman J W, Feher F J. Silsesquioxane-siloxane copolymers from polyhedral silsesquioxanes. Macromolecules, 1993, 26 (8): 2141～2142

[54] Lichtenhan J D, Schwabb J J, Feher F J, Soulivong D. Functionalizing polycyclic silicones using metathesis catalyst and the resulting compounds. US Patents 98～3083, 5942638, 19980105, 1999

[55] Sellinger A, Laine R M. Coupling of allyloxy and propargyloxy moieties with hydridosilanes: Novel liquid crystalline functionalized silsesquioxanes. Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry), 1994, 35 (2): 665～666

[56] Zhang C, Baranwal R, Laine R M. Molecular composites from hydrido and vinyl functionalized silsesquioxanes. Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry), 1995, 36 (2): 342～343

[57] Sellinger A, Laine R M. Silsesquioxanes as Synthetic Platforms. 3. Photocurable, Liquid Epoxides as Inorganic/Organic Hybrid Precursors. Chemistry of Materials, 1996, 8 (8): 1592～1593

[58] Sellinger A, Laine R M. Silsesquioxanes as Synthetic Platforms. Thermally Curable and Photocurable Inorganic/Organic Hybrids. Macromolecules, 1996, 29 (6): 2327～2330

[59] Zhang C, Laine R M. Silsesquioxanes as synthetic platforms. II. Epoxy-functionalized inorganic-organic hybrid species. Journal of Organometallic Chemistry, 1996, 521 (1～2): 199～201

[60] Laine R M, Zhang C, Sellinger A, Viculis L. Polyfunctional cubic silsesquioxanes as building blocks for organic/inorganic hybrids. Applied Organometallic Chemistry, 1998, 12 (10～11): 715～723

[61] Zhang C, Babonneau F, Bonhomme C, Laine R M, Soles C L, Hristov H A, Yee A F. Highly porous polyhedral silsesquioxane polymers. synthesis and characterization. Journal of the American Chemical Society, 1998, 120 (33): 8380～8391

[62] Laine R M, Choi J, Costa R O R. Organic/inorganic nanocomposites with completely defined interfacial interactions from cubic silsesquioxanes. Polymer Preprints (American Chemical Society, Division

of Polymer Chemistry), 2000, 41 (1): 524～525

[63] Zhang C, Laine R M. Hydrosilylation of Allyl Alcohol with $[HSiMe_2OSiO_{1.5}]_8$: Octa (3-hydroxypropyldimethylsiloxy) octasilsesquioxane and Its Octamethacrylate Derivative as Potential Precursors to Hybrid Nanocomposites. Journal of the American Chemical Society, 2000, 122 (29): 6979～6988

[64] Choi J, Harcup J, Yee A F, Zhu Q, Laine R M. Organic/inorganic hybrid composites from cubic silsesquioxanes. Journal of the American Chemical Society, 2001, 123 (46): 11420～11430

[65] Costa R O R, Vasconcelos W L, Tamaki R, Laine R M. Organic/inorganic nanocomposite star polymers via atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate using octafunctional silsesquioxane cores. Macromolecules, 2001, 34 (16): 5398～5407

[66] Laine R M, Choi J, Lee I. Organic-inorganic nanocomposites with completely defined interfacial interactions. Advanced Materials (Weinheim, Germany), 2001, 13 (11): 800～803

[67] Tamaki R, Choi J, Laine R M. Octa (aminophenyl) silsesquioxane as a building block for polyimide nanocomposites. Polymeric Materials Science and Engineering, 2001, 84: 564～565

[68] Tamaki R, Tanaka Y, Asuncion M Z, Choi J, Laine R M. Octa (aminophenyl) silsesquioxane as a Nanoconstruction Site. Journal of the American Chemical Society, 2001, 123 (49): 12416～12417

[69] Laine R M, Tamaki R, Choi J. Nanosized silsesquioxane building blocks for organic/inorganic nanocomposites. 2001-US48451, 2002100867, 20011029, 2002

[70] Choi J, Tamaki R, Kim S G, Laine R M. Organic/inorganic imide nanocomposites from aminophenylsilsesquioxanes. Chemistry of Materials, 2003, 15 (17): 3365～3375

[71] Tamaki R, Choi J, Laine R M. A polyimide nanocomposite from octa (aminophenyl) silsesquioxane. Chemistry of Materials, 2003, 15 (3): 793～797

[72] Choi J, Kim S G, Laine R M. Organic/inorganic hybrid epoxy nanocomposites from aminophenylsilsesquioxanes. Macromolecules, 2004, 37 (1): 99～109

[73] Voronkov M G, Lavrentyev V I, Kovrigin V M. The formation of polyhedral ethylsilsesquioxanes in the process of oligoethylhydrocyclosiloxane polycondensation. Journal of Organometallic Chemistry, 1981, 220 (3), 285～293

[74] Voronkov M G, Martynova T N, Mirskov R G, Belyi V I. Octavinylsilsesquioxane. Zhurnal Obshchei Khimii, 1979, 49 (7): 1522～1525

[75] Harrison P G, Hall C. Preparation and characterization of octasilsesquioxane cage monomers. Main Group Metal Chemistry, 1997, 20 (8): 515～529

[76] Unno M, Alias S B, Saito H, Matsumoto H. Synthesis of hexasilsesquioxanes bearing bulky substituents: Hexakis ((1, 1, 2-trimethylpropyl) silsesquioxane) and hexakis (tert-butylsilsesquioxane). Organometallics, 1996, 15 (9): 2413～2414

[77] Weidner R, Zeller N, Deubzer B, Frey V (Wacker-Chemie GmbH): U. S. Patent 5, 047, 492, 1991

[78] Oikawa H, Yoshida K, Iwatani K, Watanabe K, Ootake N. International Pat. Appl. PCT/JP02/94776 WO02/094839 (17 May, 2002), 2002

[79] Ohno K, Sugiyama S, Koh K, Tsujii Y, Fukuda T, Yamahiro M, Oikawa H, Yamamoto Y, Ootake N, Watanabe K. Living radical polymerization by polyhedral oligomeric silsesquioxane-holding initiators: Precision synthesis of tadpole-shaped organic/inorganic hybrid polymers. Macromolecules,

2004, 37 (23): 8517～8522

[80] Koh K, Sugiyama S, Morinaga T, Ohno K, Tsujii Y, Fukuda T, Yamahiro M, Iijima T, Oikawa H, Watanabe K, Miyashita T. Precision synthesis of a fluorinated polyhedral oligomeric silsesquioxane-terminated polymer and surface characterization of its blend film with poly(methyl methacrylate). Macromolecules, 2005, 38 (4): 1264～1270

[81] Haddad T S, Mather P T, Jeon H G, Chun S B, Phillips S H. Hybrid inorganic/organic diblock copolymers-Nanostructure in polyhedral oligomeric silsesquioxane polynorbornenes. Materials Research Society Symposium Proceedings, 2001, 628 (Organic/Inorganic Hybrid Materials): CC261～CC267

[82] Lichtenhan J D, Otonari Y A, Carr M J. Linear hybrid polymer building blocks: Methacrylate-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane monomers and polymers. Macromolecules, 1995, 28 (24): 8435～8437

[83] Haddad T S, Choe E, Lichtenhan J D. Hybrid styryl-based polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) polymers. Materials Research Society Symposium Proceedings, 1996, 435 (Better Ceramics through Chemistry VII): Organic/Inorganic Hybrid Materials: 25～32

[84] Haddad T S, Lichtenhan J D. Hybrid organic-inorganic thermoplastics: Styryl-based polyhedral oligomeric silsesquioxane polymers. Macromolecules, 1996, 29 (22): 7302～7304

[85] Lichtenhan J D, Noel C J, Bolf A G, Ruth P N. Thermoplastic hybrid materials: polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) reagents, linear polymers, and blends. Materials Research Society Symposium Proceedings, 1996, 435 (Better Ceramics through Chemistry VII): Organic/Inorganic Hybrid Materials): 3～11

[86] Schwab J J, Lichtenhan J D. Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-based polymers. Applied Organometallic Chemistry, 1998, 12 (10～11): 707～713

[87] Schwab J J, Lichtenhan J D, Chaffee K P, Mather P T, Romo-Uribe A. Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS): Silicon based monomers and their use in the preparation of hybrid polyurethanes. Materials Research Society Symposium Proceedings, 1998, 519 (Organic/Inorganic Hybrid Materials): 21～27

[88] Haddad T S, Stapleton R, Jeon H G, Mather P T, Lichtenhan J D, Phillips S. Nanostructured hybrid organic/inorganic materials. Silsesquioxane modified plastics. Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry), 1999, 40 (1): 496～497

[89] Haddad T S, Oviatt H W, Schwab J J, Mather P T, Chaffee K P, Lichtenhan J D. Polydimethylsiloxanes modified with polyhedral oligomeric silsesquioxanes: From viscous oils to thermoplastics. Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry), 1998, 39 (1): 611～612

[90] Lichtenhan J D. Polyhedral oligomeric silsesquioxanes: Building blocks for silsesquioxane-based polymers and hybrid materials. Comments on Inorganic Chemistry, 1995, 17 (2): 115～130

[91] Zheng L, Farris R J, Coughlin E B. Novel Polyolefin Nanocomposites: Synthesis and Characterizations of Metallocene-Catalyzed Polyolefin Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Copolymers. Macromolecules, 2001, 34 (23): 8034～8039

[92] Neumann D, Fisher M, Tran L, Matisons J G. Synthesis and characterization of an isocyanate functionalized polyhedral oligosilsesquioxane and the subsequent formation of an organic-inorganic hybrid polyurethane. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124 (47): 13998～13999

[93] Baney R H, Itoh M, Sakakibara A, Suzuki T. Silsesquioxanes. Chemical Reviews (Washington, D. C.), 1995, 95 (5): 1409～1430

[94] Tsuchida A, Bolln C, Sernetz F G, Frey H, Muelhaupt R. Ethene and propene copolymers containing silsesquioxane side groups. Macromolecules, 1997, 30 (10): 2818～2824

[95] Mantz R A, Jones P F, Chaffee K P, Lichtenhan J D, Gilman J W, Ismail I M K, Burmeister M J. Thermolysis of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) macromers and POSS-siloxane copolymers. Chemistry of Materials, 1996, 8 (6): 1250～1259

[96] Lichtenhan J D, Haddad T S, Schwab J J, Carr M J, Chaffee K P, Mather P T. The next generation of silicon-based plastics: Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites. Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry), 1998, 39 (1): 489～490

[97] Said M A, Roesky H W, Rennekamp C, Andruh M, Schmidt H-G, Noltemeyer M. A functionalized heterocubane with extensive intermolecular hydrogen bonds. Angewandte Chemie, International Edition, 1999, 38 (5): 661～664

[98] Kobayashi T, Hayashi T, Tanaka M. Synthesis of highly heat-resistant soluble polymers through hydrosilylation polymerization between octakis (hydridosilsesquioxane) and diynes. Chemistry Letters, 1998, (8): 763～764

[99] Auner N, Bats J W, Katsoulis D E, Suto M, Tecklenburg R E, Zank G A. Chemistry of hydrogen-Octasilsesquioxane: Preparation and characterization of octasilsesquioxane-containing polymers. Chemistry of Materials, 2000, 12 (11): 3402～3418

[100] Choi J, Yee A F, Laine R M. Organic/inorganic hybrid composites from cubic silsesquioxanes. Epoxy resins of octa (dimethylsiloxyethylcyclohexylepoxide) silsesquioxane. Macromolecules, 2003, 36 (15): 5666～5682

[101] Ni Y, Zheng S. A novel photocrosslinkable polyhedral oligomeric silsesquioxane and its nanocomposites with poly (vinyl cinnamate). Chemistry of Materials, 2004, 16 (24): 5141～5148

[102] Kim K-M, Ouchi Y, Chujo Y. Synthesis of organic-inorganic star-shaped polyoxazolines using octafunctional silsesquioxane as an initiator. Polymer Bulletin (Berlin, Germany), 2003, 49 (5): 341～348

[103] Matyjaszewski K. Macromolecular engineering by controlled/living ionic and radical polymerizations. Macromolecular Symposia, 2001, 174 (Polymerization Processes and Polymer Materials I): 51～67

[104] Matyjaszewski K, Xia J. Atom transfer radical polymerization. Chemical Reviews (Washington, D. C.), 2001, 101 (9): 2921～2990

[105] Wang J-S, Matyjaszewski K. Controlled "living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes. Journal of the American Chemical Society, 1995, 117 (20): 5614～5615

[106] Patten T E, Matyjaszewski K. Copper(I)-catalyzed atom transfer radical polymerization. Accounts of Chemical Research, 1999, 32 (10): 895～903

[107] Pyun J, Matyjaszewski K. Synthesis of hybrid polymers using atom transfer radical polymerization): Homopolymers and block copolymers from polyhedral oligomeric silsesquioxane monomers. Macromolecules, 2000, 33 (1): 217～220

[108] Pyun J, Matyjaszewski K, Wu J, Kim G-M, Chun S B, Mather P T. ABA triblock copolymers

containing polyhedral oligomeric silsesquioxane pendant groups: synthesis and unique properties. Polymer, 2003, 44 (9): 2739～2750

[109] Tamaki R, Choi J W, Laine R M. A polyimide nanocomposite from octa(aminophenyl) silsesquioxane. Chemistry of Materials, 2003, 15 (3): 793～797

[110] Choi J W, Tamaki R, Kim S G, Laine R M. Organic/inorganic imide nanocomposites from aminophenylsilsesquioxanes. Chemistry of Materials, 2003, 15 (17): 3365～3375

[111] Liu H, Zheng S. Polyurethane networks nanoreinforced by polyhedral oligomeric silsesquioxane. Macromolecular Rapid Communications, 2005, 26 (3): 196～200

[112] Liu H, Zheng S, Nie K. Morphology and thermomechanical properties of organic-inorganic hybrid composites involving epoxy resin and an incompletely condensed polyhedral oligomeric silsesquioxane. Macromolecules, 2005, 38 (12): 5088～5097

[113] Liu Y, Ni Y, Zheng S. Polyurethane networks modified with octa(propylglycidyl ether) polyhedral oligomeric silsesquioxane. Macromolecular Chemistry and Physics, 2006, 207 (20): 1842～1851

[114] Liu Y, Zheng S. Inorganic-organic nanocomposites of polybenzoxazine with octa(propylglycidyl ether) polyhedral oligomeric silsesquioxane. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 2006, 44 (3): 1168～1181

[115] Liu Y, Zheng S, Nie K M. Epoxy nanocomposites with octa(propylglycidyl ether) polyhedral oligomeric silsesquioxane. Polymer, 2005, 46 (25): 12016～12025

[116] Fina A, Tabuani D, Frache A, Camino G. Polypropylene-polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) nanocomposites. Polymer, 2005, 46 (19): 7855～7866

[117] Ni Y, Zheng S, Nie K. Morphology and thermal properties of inorganic-organic hybrids involving epoxy resin and polyhedral oligomeric silsesquioxanes. Polymer, 2004, 45 (16): 5557～5568

[118] Liu Y, Yang X, Zhang W, Zheng S. Star-shaped poly(ε-caprolactone) with polyhedral oligomeric silsesquioxane core. Polymer, 2006, 47 (19): 6814～6825

[119] Ni Y, Zheng S. Supramolecular inclusion complexation of polyhedral oligomeric silsesquioxane capped poly(ε-caprolactone) with α-cyclodextrin. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2007, 45 (7): 1247～1259

[120] Jeon H G, Mather P T, Haddad T S. Shape memory and nanostructure in poly(norbornyl-POSS) copolymers. Polymer International, 2000, 49 (5): 453～457

[121] Shen J, Zheng S. Comparative studies on miscibility and phase behavior of linear and star poly(2-methyl-2-oxazoline) blends with poly (vinylidene fluoride). Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 2006, 44 (6): 942～952

[122] Kim K M, Chujo Y. Liquid-crystalline organic-inorganic hybrid polymers with functionalized silsesquioxanes. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2001, 39 (22): 4035～4043

[123] Kim K-M, Chujo Y. Synthesis and characterization of liquid-crystalline silsesquioxanes. Polymer Bulletin (Berlin, Germany), 2001, 46 (1): 15～21

[124] Romo-Uribe A, Mather P T, Haddad T S, Lichtenhan J D. Viscoelastic and morphological behavior of hybrid styryl-based polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) copolymers. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 1998, 36 (11): 1857～1872

[125] Xu H, Kuo S-W, Lee J-S, Chang F-C. Preparations, thermal properties, and T_g increase mechanism of inorganic/organic hybrid polymers based on polyhedral oligomeric silsesquioxanes. Macro-

molecules, 2002, 35 (23): 8788～8793

[126] Zhang W, Fu B X, Seo Y, Schrag E, Hsiao B, Mather P, Yang N-L, Xu D, Ade H, Rafailovich M, Sokolov J. Effect of methyl methacrylate/polyhedral oligomeric silsesquioxane random copolymers in compatibilization of polystyrene and poly(methyl methacrylate) blends. Macromolecules, 2002, 35 (21): 8029～8038

[127] Mather P T, Jeon H G, Romo-Uribe A, Haddad T S, Lichtenhan J D. Mechanical relaxation and microstructure of poly(norbornyl-POSS) copolymers. Macromolecules, 1999, 32 (4): 1194～1203

[128] Constable G S, Lesser A J, Coughlin E B. Morphological and mechanical evaluation of hybrid organic-inorganic thermoset copolymers of dicyclopentadiene and mono- or tris(norbornenyl)-substituted polyhedral oligomeric silsesquioxanes. Macromolecules, 2004, 37 (4): 1276～1282

[129] Zheng L, Farris R J, Coughlin E B. Synthesis of polyethylene hybrid copolymers containing polyhedral oligomeric silsesquioxane prepared with ring-opening metathesis copolymerization. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2001, 39 (17): 2920～2928

[130] Hottle J R, Kim H-J, Deng J, Farmer-Creely C E, Viers B D, Esker A R. Blends of amphiphilic PDMS and trisilanolisobutyl-POSS at the air/water interface. Macromolecules, 2004, 37 (13): 4900～4908

[131] Isayeva I S, Kennedy J P. Amphiphilic membranes crosslinked and reinforced by POSS. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2004, 42 (17): 4337～4352

[132] Kim H-J, Deng J, Hottle J R, Hoyt J K, Riffle J S, Viers B D, Esker A R. Aggregation mechanism of trisilanolisobutyl-POSS Langmuir films at the air/water interface: Poly(dimethylsiloxane) polarity effects. Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry), 2004, 45 (1): 596～597

[133] Hottle J R, Deng J, Kim H-J, Farmer-Creely C E, Viers B D, Esker A R. Blends of amphiphilic poly(dimethylsiloxane) and nonamphiphilic octaisobutyl-POSS at the air/water interface. Langmuir, 2005, 21 (6): 2250～2259

[134] Haddad T S, Lee A, Phillips S H. Poly(dimethylsiloxanes) modified with inorganic polyhedra. Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry), 2001, 42 (1): 88～89

[135] Zheng L, Farris R J, Coughlin E B. Synthesis and properties of polyolefin hybrid copolymers containing polyhedral oligosilsesquioxane (POSS). Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry), 2000, 41 (2): 1929～1930

[136] Zheng L, Waddon A J, Farris R J, Coughlin E B. X-ray characterizations of polyethylene polyhedral oligomeric silsesquioxane copolymers. Macromolecules, 2002, 35 (6): 2375～2379

[137] Maitra P, Wunder S L. Oligomeric poly(ethylene oxide)-functionalized silsesquioxanes: Interfacial effects on T_g, T_m, and ΔH_m. Chemistry of Materials, 2002, 14 (11): 4494～4497

[138] Mya K Y, Li X, Chen L, Ni X, Li J, He C. Core-corona structure of cubic silsesquioxane-poly(ethylene oxide) in aqueous solution: Fluorescence, light scattering, and TEM studies. Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109 (19): 9455～9462

[139] Mya K Y, Pramoda K P, He C B. Crystallization behavior of star-shaped poly(ethylene oxide) with cubic silsesquioxane (CSSQ) core. Polymer, 2006, 47 (14): 5035～5043

[140] Markovic E, Ginic-Markovic M, Clarke S, Matisons J, Hussain M, Simon G P. Poly(ethylene gly-

col)-octafunctionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane: Synthesis and thermal analysis. Macromolecules, 2007, 40 (8): 2694～2701

[141] Chen W-Y, Wang Y-Z, Kuo S-W, Huang C-F, Tung P-H, Chang F-C. Thermal and dielectric properties and curing kinetics of nanomaterials formed from POSS-epoxy and meta-phenylenediamine. Polymer, 2004, 45 (20): 6897～6908

[142] Mya K Y, Li X, Chen L, He C. Supramolecular assembled nanostructure containing cubic silsesquioxane in aqueous solution. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2006, 6 (12): 3955～3959

[143] Mu J, Liu Y, Zheng S. Inorganic-organic interpenetrating polymer networks involving polyhedral oligomeric silsesquioxane and poly(ethylene oxide). Polymer, 2007, 48 (5): 1176～1184

[144] Lee Y-J, Huang J-M, Kuo S-W, Lu J-S, Chang F-C. Polyimide and polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites for low-dielectric applications. Polymer, 2005, 46 (1): 173～181

[145] Lee A, Lichtenhan J D. Viscoelastic Responses of Polyhedral Oligosilsesquioxane Reinforced Epoxy Systems. Macromolecules, 1998, 31 (15): 4970～4974

[146] Matejka L, Strachota A, Plestil J, Whelan P, Steinhart M, Slouf M. Epoxy networks reinforced with polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS). Structure and morphology. Macromolecules, 2004, 37 (25): 9449～9456

[147] Strachota A, Kroutilova I, Kovarova J, Matejka L. Epoxy networks reinforced with polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS). Thermomechanical properties. Macromolecules, 2004, 37 (25): 9457～9464

[148] Li G Z, Wang L, Toghiani H, Daulton T L, Koyama K, Pittman C U Jr. Viscoelastic and mechanical properties of epoxy/multifunctional polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites and epoxy/ladderlike polyphenylsilsesquioxane blends. Macromolecules, 2001, 34 (25, k): 8686～8693

[149] Choi J, Yee A F, Laine R M. Toughening of cubic silsesquioxane epoxy nanocomposites using core-shell rubber particles: A three-component hybrid system. Macromolecules, 2004, 37 (9): 3267～3276

[150] Leu C-M, Chang Y-T, Wei K-H. Synthesis and dielectric properties of polyimide-tethered polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites via POSS-diamine. Macromolecules, 2003, 36 (24): 9122～9127

[151] Leu C-M, Chang Y-T, Wei K-H. Polyimide-side-chain tethered polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites for low-dielectric film applications. Chemistry of Materials, 2003, 15 (19): 3721～3727

[152] Leu C-M, Reddy G M, Wei K-H, Shu C-F. Synthesis and dielectric properties of polyimide-chain-end tethered polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites. Chemistry of Materials, 2003, 15 (11): 2261～2265

[153] Lee Y-J, Kuo S-W, Su Y-C, Chen J-K, Tu C-W, Chang F-C. Syntheses, thermal properties, and phase morphologies of novel benzoxazines functionalized with polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites. Polymer, 2004, 45 (18), 6321～6331

[154] Zhang J, Xu R W, Yu D S. A novel poly-benzoxazinyl functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane and its nanocomposite with polybenzoxazine. European Polymer Journal, 2007, 43 (3): 743～752

[155] Chen Q, Xu R W, Zhang J, Yu D S. Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanoscale reinforcement of thermosetting resin from benzoxazine and bisoxazoline. Macromolecular Rapid Communications, 2005, 26 (23): 1878～1882

[156] Hsiao B S, White H, Rafailovich M, Mather P T, Jeon H G, Phillips S, Lichtenhan J, Schwab J. Nanoscale reinforcement of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) in polyurethane elastomer. Polymer International, 2000, 49 (5): 437～440

[157] Hsiao B S, Fu X, White H, Rafailovich M, Mather P T, Chaffee K, Jeon H, Lichtenhen J D, Schwab J. Structural development during deformation of nano-reinforced poly (urethane) with polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS). Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 1998, 216, U911

[158] Turri S, Levi M. Wettability of polyhedral oligomeric silsesquioxane nanostructured polymer surfaces. Macromolecular Rapid Communications, 2005, 26 (15): 1233～1236

[159] Oaten M, Choudhury N R. Silsesquioxane-urethane hybrid for thin film applications. Macromolecules, 2005, 38 (15): 6392～6401

[160] Zhang S L, Zou Q C, Wu L M. Preparation and characterization of polyurethane hybrids from reactive polyhedral oligomeric silsesquioxanes. Macromolecular Materials and Engineering, 2006, 291 (7): 895～901

[161] Lin H-M, Wu S-Y, Huang P-Y, Huang C-F, Kuo S-W, Chang F-C. Polyhedral oligomeric silsesquioxane containing copolymers for negative-type photoresists, Macromolecular Rapid Communications, 2006, 27, 1550～1555

[162] Chan S C, Kuo S W, Chang F C. Synthesis of the organic/inorganic hybrid star polymers and their inclusion complexes with cyclodextrins. Macromolecules, 2005, 38 (8): 3099～3107

[163] Huang J C, Li X, Lin T T, He C B, Mya K Y, Xiao Y, Li J. Inclusion complex formation between alpha, beta-cyclodextrins and organic-inorganic star-shaped poly(ethylene glycol) from an octafunctional silsesquioxane core. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2004, 42 (7): 1173～1180

[164] Ni Y, Zheng S. Melting and crystallization behavior of polyhedral oligomeric silsesquioxane-capped poly(ε-caprolactone): Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2007, In Press

[165] Schockey E G, Bolf A G, Johes P F, Schwab J J, Chaffee K P, Haddad T S, Lichtenhan J D. Functionalized polyhedral oligosilsesquioxane (POSS) macromers: New graftable POSS hydride, POSS α-olefin, POSS epoxy, and POSS chlorosilane macromers and POSS-siloxane triblocks, Applied Organometallic Chemistry, 1999, 13, 311～327

[166] Li G, Wang L, Ni H, Pittman C U. Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) polymers and copolymers: A review, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers, 2001, 11 (3): 123～154

[167] Pielichowski K, Njuguna J, Janowski B, Pielichowskis J. Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS)-containing nanohybrid polymers, Advances in Polymer Science, 2006, 201: 226～229

[168] Ni Y, Zheng S. Nanostructured thermosets from epoxy resin and an organic-inorganic amphiphile, Macromolecules, 2007, 40: 7009～7018

[169] Zeng K, Zheng S. Nanostructures and surface dewettability of epoxy thermosets containing hepta (3, 3, 3-trifluoropropyl) polyhedral oligomeric silsesquioxane-capped poly(ethylene oxide): J. Phys. Chem, B, 2007, 111: 13919～13928

[170] Mu J, Zheng S. Poly(*N*-isopropylacrylamide) nanocrosslinked by polyhedral oligomeric silsesquioxane, Temperature-responsive behavior of hydrogels, Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 307: 377～385

嵌段共聚物薄膜中微/纳米结构的调控及其在纳米材料可控合成中的应用

郭守武

（上海交通大学微纳科学技术研究院　上海　200240）

1. 引　　言

纳米材料泛指在其三维尺寸中，至少有一维的尺寸是几纳米到几十纳米的材料。由于其较大的比表面积以及量子限域（quantum confinement）效应，因此具有与原子、分子及具有相同组成的宏观块状材料（bulk materials）不同的光电子性质，纳米材料在超高集成光电子器件的制备、疾病的早期诊断和药物的靶向控释、高灵敏生物和化学传感器、新能源开发和环境净化以及现代化学（催化）工业等不同技术领域、不同技术层次都具有潜在的应用前景。因此，近十多年来，纳米材料一直吸引着不同领域的研究工作者的兴趣，也引起了社会各界的广泛关注[1,2]。到目前为止，人们已经探索和发展了多种不同的方法来合成具有不同大小和形状的纳米粒子，但是，所合成的纳米粒子一般都无序地分散在某些特定的介质中[3~7]。要利用这些纳米粒子作为结构单元在固体表面构建纳米器件，必须解决诸如纳米操纵（nanomanipulation）、纳米组装（nanoscale assembly）以及微（纳）观与宏观外界连接等目前还无法有效解决的关键技术问题。基于光子、电子和聚焦离子束等的印刷（刻蚀）技术已被用于纳米加工和制造领域。然而，众所周知，上述刻蚀技术除了所需设备昂贵外，在其用作纳米材料制备时，由于光子等的衍射，很难获得尺寸在 100 nm 以下的纳米材料。对于某些材料而言，当其尺寸大于 100 nm 时，就已经不再具有纳米材料的特性。

扫描探针显微镜（scanning probe microscope，SPM）发明之初，它仅用于表面微（纳）观形貌的观察[8,9]。随着对它的进一步开发和应用，人们发现扫描探针显微镜（SPM）在纳米材料和器件的制备及构建方面也具有重要的用途，例如：①SPM 的针尖可以作为一种工具在基底表面上移动原子、分子或纳米粒子，即进行所谓的纳米操纵；②SPM 也可以作为化学试剂的承载和传输工具在基底表面诱发局部腐蚀或触发化学反应；③当在针尖与基底表面之间施加一定的偏压时，二者之间可以产生一个高度局域化的电场，利用该电场可以在材料表面诱导高度局域化的物理、化学变化，实现对材料表面的纳米加工[10,11]。这些技

术最终都可以在基底表面上产生具有特定形状的纳米图案，进而达到纳米可控合成的目的。然而，由于受扫描探针显微装置自身的局限，如扫描管（scanner）的有限扫描范围，现有的扫描探针技术很难在大范围（大面积）有序结构纳米材料合成和组装中得到应用。因此，开发在固体表面上大面积定位合成和可控组装纳米材料的新方法已成为纳米器件构建研究领域中一个十分重要的研究课题。

嵌段共聚物（block copolymer）是由化学组成不同的聚合物片段，按照一定的顺序通过共价键相连接而成的较复杂的共聚物体系。由于组成和结构中存在的差异，在嵌段共聚物中，不同嵌段之间将产生自发相分离，形成不同形态（morphology）的畴结构，如柱状（cylinder）、层状（lamella）和球状（sphere）等。在通常情况下，各嵌段的长度都在几纳米到几十纳米的范围内，这就决定了这些畴结构的大小也是在几纳米到几十纳米的范围内；而且，由于不同嵌段之间的共价化学键的制约，以及尽可能地减小不同嵌段所形成的畴之间的界面能，最终形成具有特定排列和取向的纳米结构。同时，嵌段之间不同的化学和物理性质，使人们可以有选择地降解某些嵌段而得到纳米孔状结构材料[12~14]。正是由于上述纳米结构所具有的特征以及共聚物材料所具有的易加工等优点，嵌段共聚物，特别是其薄膜，已引起了纳米材料科学及相关领域研究工作者的广泛关注，它被认为是理想的在固体表面上大面积（范围）制备有序纳米材料和器件的基质或模板[15,16]。

然而，在实践中要将嵌段共聚物薄膜材料真正用作大面积（范围）制备有序纳米材料的基质或模板，就必须能够有效地调控其中纳米结构的形态、排列和取向，并尽量减少缺陷的形成。本章就国内外有关嵌段共聚物薄膜中微/纳米结构的取向和排列调控及其在纳米材料制备中的应用研究做一个简单综述。

2. 嵌段共聚物薄膜中微/纳米结构的调控

有关嵌段共聚物薄膜的研究可以追溯到 20 世纪 60 年代[17,18]。然而，在最近十多年来，由于其在纳米技术领域中的广阔应用前景，它得到了更广泛而深入的研究[13~15]。与相应的块材（monolith）不同，在嵌段共聚物薄膜中，纳米结构的形态、排列及其取向不仅取决于共聚物本身的组成及分子参数（如相对分子质量和嵌段链长度等），也受到薄膜厚度、界面相互作用（包括共聚物与基底材料表面之间、共聚物与空气之间）以及其他外界条件的影响。到目前为止，围绕嵌段共聚物薄膜中微/纳米结构的取向和排列调控的研究，人们已经尝试了多种方法，如基底材料表面的选择（包括修饰与图案化）、外场（包括电场、温场和溶剂场等）诱导以及薄膜固有参数（厚度等）的控制等。

2.1 基底材料表面的选择（包括修饰与图案化）

嵌段共聚物薄膜一般都是镀制在某些特定的固体基底材料表面上，所以基底材料的表面性质与形貌对嵌段共聚物薄膜中微/纳米结构的取向和排列有着很重要的影响。通过对基底材料表面进行化学修饰或图案化，可以很有效地控制某些薄膜中微/纳米结构的排列和取向。如图 1 所示，Guo 和 Hillmyer 等研究者，在 SiO_2/Si 和被六甲基二硅胺烷（hexamethyldisilazane，HMDS）修饰的 SiO_2/Si 基底表面上研究了 PS-PI-PLA 薄膜中微/纳米结构的相变过程，发现在 HMDS 修饰的 SiO_2/Si 基底表面可以获得有序排列的、取向单一的柱状（cylindrical）纳米结构的共聚物薄膜；同时，还发现 HMDS 表面修饰可以有效增强薄膜在 SiO_2/Si 基底的黏附力，以利于薄膜中不同嵌段的选择性降解[19]。该研究组同时还研究了 PS-PLA 和 PI-PS-PLA 等其他不同的共聚物薄膜，获得了相同的结果。Thurn-Albrecht 等[20]通过在基底表面上首先制备一层无序的刷状共聚物膜，而后再旋镀所要研究的共聚物薄膜的方法成功地获得了具有柱状纳米结构的、取向垂直于基底表面的、不同厚度的聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯薄膜。

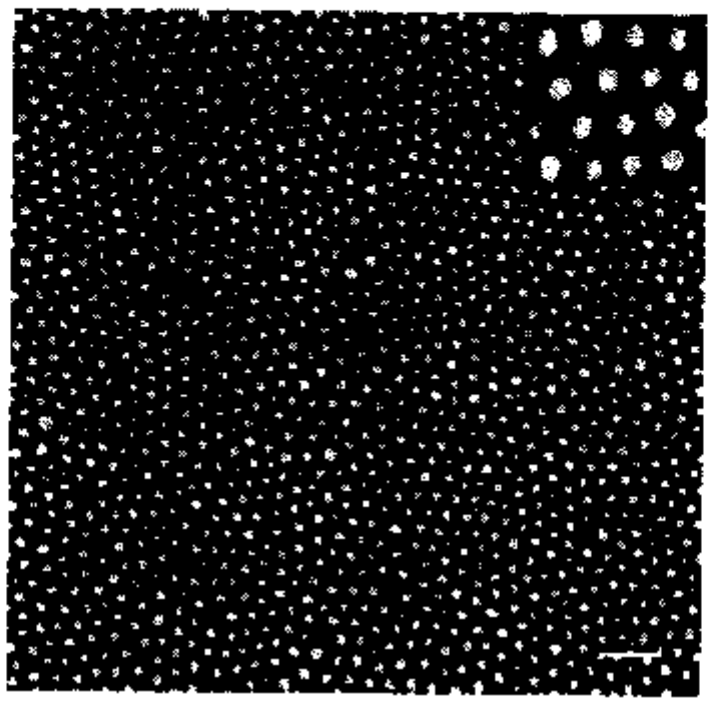


图 1 旋涂在 HMDS 处理后的 Si 基底表面上的，在真空条件下 150℃退火 15 h 后 PS-PI-PLA 三嵌段共聚物薄膜的轻敲式原子力显微相图

右上角的插图面积是 250 nm×250 nm。图中对比度较高的是由 PLA 形成的纳米柱的顶部图像，围绕 PLA 的对比度最低的亮结构是由 PI 组成，最外面的是 PS。图中标尺长度是 200 nm[19]

基底表面图案化（patterning）也是调控嵌段共聚物薄膜中微/纳米结构排列和取向的一种有效方法。在软刻蚀（soft lithography）和化学自组装形成的图案化的水平基底表面上，Heier 等[21]成功地调控了具有层状结构（lamella）的 PS-PVP 薄膜中层状结构的取向。类似地，Kotthaus 等[22]在具有周期性沟槽（或格栅）结构的基底表面上研究了 PS-P2VP 两嵌段共聚物薄膜，发现改变沟槽或格

栅表面结构的参数，如周期长度和高度，也可以有效地控制薄膜中纳米结构的排列和取向。如图 2 所示，Cheng 等也在实验中观察到了类似的图案化基底表面结构影响共聚物薄膜中微/纳米结构的排列和取向的现象[23]。

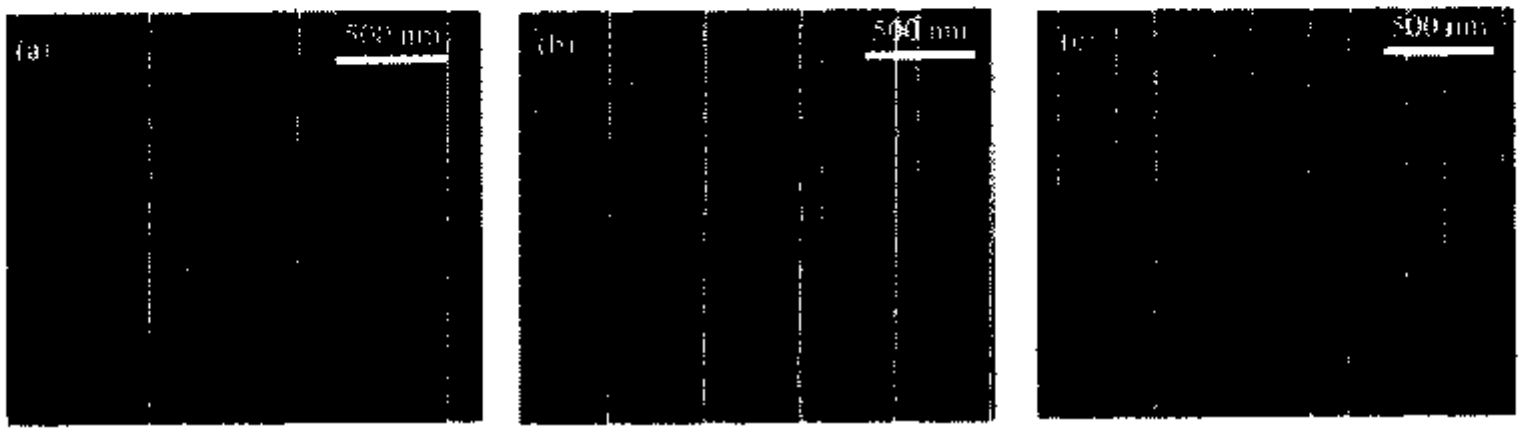


图 2　经过退火和氧等离子体处理后的、镀制在具有沟槽结构的硅基底上的 PS-PFS 两嵌段共聚物薄膜的扫描电子显微图像

其中，图(a)、(b)和(c)中的槽宽分别是500 nm、329 nm 和 240 nm[23]

利用具有特定结晶学参数的晶体（如苯甲酸和蒽等晶体）表面使嵌段共聚物薄膜进行取向结晶（epitaxial crystallization）也可以有效控制其中微/纳米结构的排列和取向。例如，De Rosa 等在苯甲酸晶体表面上通过取向结晶的方法获得了排列有序的具有层状结构（lamella）的 PE-PEP-PE 共聚物薄膜[24]。通过利用取向结晶（epitaxial crystallization）和导向结晶（directional crystallization）相结合的方法，上述研究小组还在苯甲酸晶体表面上系统地研究了 PE-PS 半结晶态薄膜中的微/纳米结构，如图 3 所示，透射电子显微图像及相应的电子衍射图证明，其中的 PE 形成了垂直于基底表面的纳米柱状微畴，并且其具有六方长程有序排列[25]。

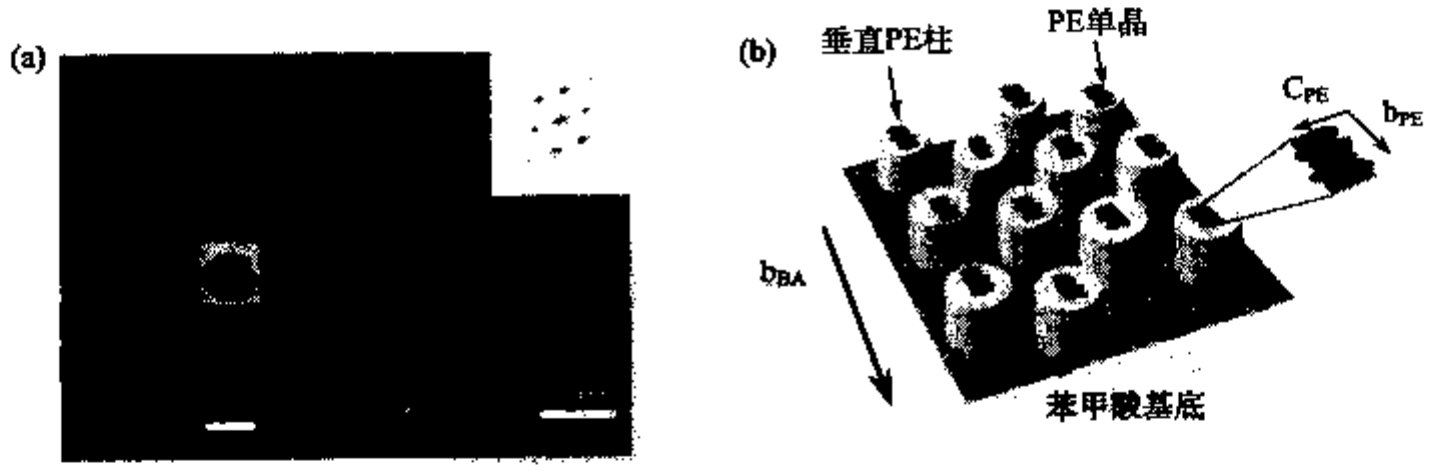


图 3　由 RuO_4 染色后的、在苯甲酸晶体表面上的 PS-PE 薄膜的亮场透射电子显微（TEM）图像（a），其中亮的部分是 PE 所形成的微（纳）畴，具有六方长程有序排列。右上角的插图是 TEM 图像的快速傅里叶变换（FFT）图（谱），证明了 PE 的六方有序排列结构特征。左下角的插图是 PS-PE 薄膜的暗场 TEM 图像和电子衍射图，其中（0kl）衍射特征进一步证明了 PS-PE 在苯甲酸晶体表面上的取向结晶特性。（b）是上述 TEM 图像的一个理论模型图示[25]

2.2 电场、温场和溶剂场的影响

电场、温场和溶剂场等已被广泛用于调控嵌段共聚物薄膜中微/纳米结构的排列、取向，甚至形态（morphology），并取得了较好的效果。例如，Morkved 和 Russell 等研究了外加电场对聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯薄膜（100～300 nm）中纳米结构的形态、排列和取向的影响，在略高于其玻璃化转变温度的条件下，通过改变外加电场的强度和方向，获得了在一定范围内排列有序的、取向与基底表面垂直的、具有柱状纳米结构的聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯薄膜[26,27]。然而，要利用外加电场来调控嵌段式共聚物薄膜中纳米结构的形态、排列和取向，其首要条件是不同嵌段的介电常数要有较大的差别，而且所用基底材料必须是电导体。这在一定程度上限制了这一方法在实践中的应用。如图 4 所示，由 He、Han 和 Li 等领导的课题组研究了在特定溶剂气氛（溶剂场）的条件下，聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯薄膜中纳米结构的形成，获得了有序纳米结构的薄膜材料[28～30]。通过溶剂蒸发和引入添加剂的方法，Russell 等也获得了有序纳米结构的聚苯乙烯-聚环氧乙烷薄膜，并将这些薄膜材料进一步用在了二维有序纳米材料中，如 SiO_2 和 TiO_2 纳米阵列的制备[31～33]。Kim 和 Lebera 等领导的课题组研究发现，通过控制溶剂的挥发速度，可以有效地调控比较复杂的三嵌段共聚物聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯薄膜中纳米结构的排列和取向[34]。利用热退火的方法，Hillmyer[35,36] 和 Han 等[37] 领导的课题组，分别研究了具有不同分子参数的聚苯乙烯-聚乳酸共聚物在不同基底（如 Si、SiO_2、Al_2O_3、MgO、GaAs、Au、Al、Cu 等）上形成的薄膜。研究发现，在控制适当的退火温度和温场条件下，就可以有效地控制薄膜中纳米结构的排列和取向。

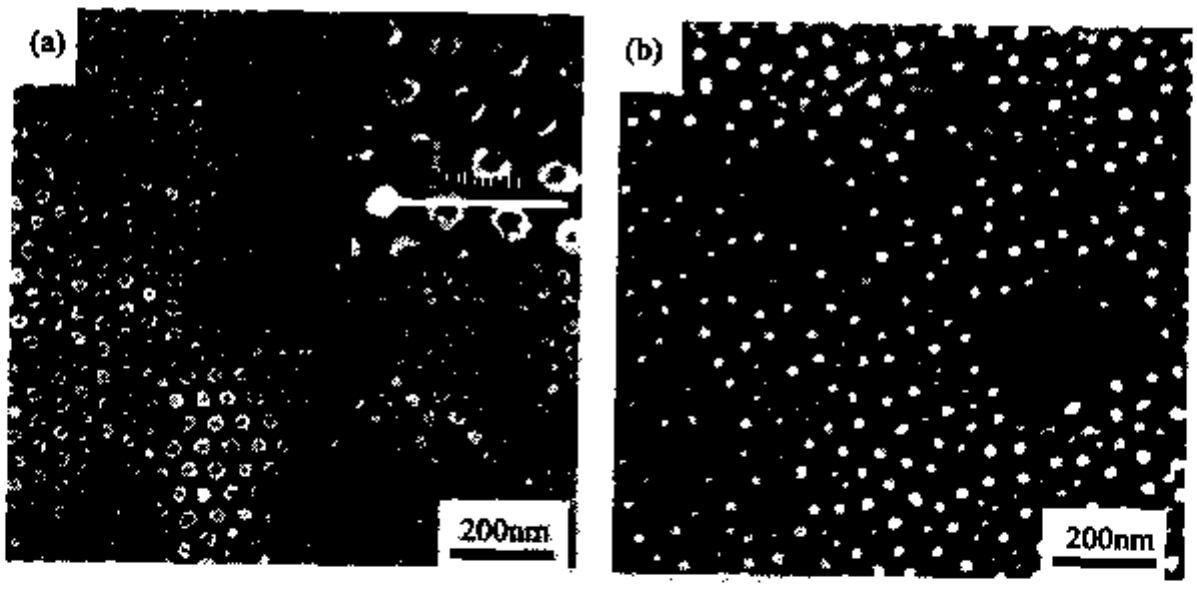


图 4 不同相对分子质量的 PS-PMMA 两嵌段共聚物共混薄膜在丙酮蒸气中，在 18.5℃下分别退火(a)1 h 和(b)6.5 h 后的透射电子显微图像

图（a）右上角的插图是一个局部放大图像[28]

除了上述外界因素外，薄膜材料自身的特性，如薄膜的厚度等，也会影响嵌段共聚物薄膜中微/纳米结构的排列和取向，甚至形态。一般来说，薄膜厚度要与某一特定结构的周期长度相匹配，这样在薄膜中才能形成相应的微/纳米结构。具体来说，当薄膜厚度等于或接近于周期长度的整数倍时，易于形成排列有序、取向单一的微/纳米结构[38]。Radzilowski 等对 PB-PS 两嵌段共聚物薄膜进行了深入的研究，发现不断减少薄膜的厚度，可以依次形成 PB 的球状结构、半球状结构，最后变为层状结构[39]。如图 5 所示，Magerle 等利用扫描探针显微技术研究了 PS-PB-PS（styrene-*b*-butadiene-*b*-styrene）薄膜中具有不同厚度区域的微/纳米结构形态，发现薄膜的厚度不仅会影响薄膜微/纳米结构的取向和排列，也会影响其形貌[40]。

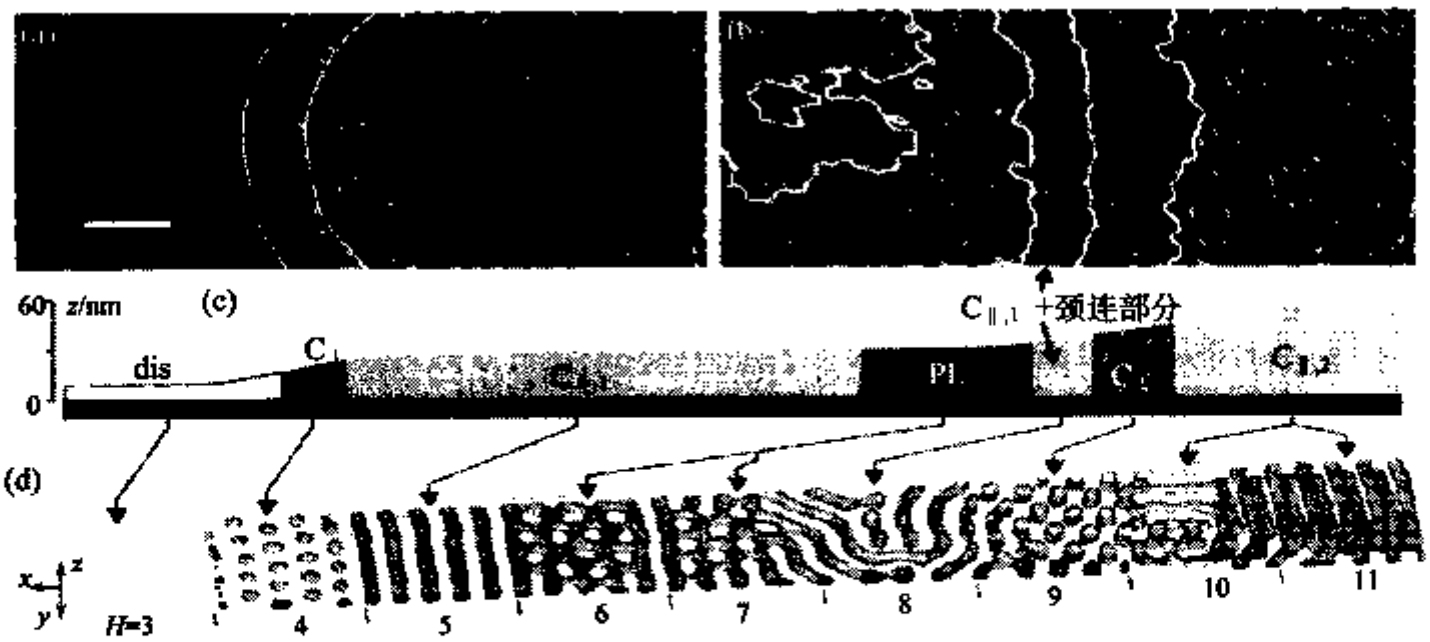


图 5　(a)和(b)是 PS-PB-PS 三嵌段共聚物薄膜中不同厚度区域的原子力显微图（相图），表明了薄膜厚度对微/纳米结构的形貌、取向和排列具有十分重要的影响；(c)上述 AFM 图像高度剖面图；(d)上述薄膜中微/纳米结构的理论模型图示[40]

另外，值得指出的是，机械力（场）包括剪切、延伸流动、单轴或双轴压缩和拉伸等尽管已被广泛用于调控嵌段共聚物块体（monolith）中微/纳米结构的排列，但由于薄膜所具有的特殊形态，机械力场很少用于被镀制在某些特定基底表面上的嵌段共聚物薄膜中微/纳米结构的调控。

综上所述，人们可以在一定范围内调控嵌段式共聚物薄膜中纳米结构的排列和取向，甚至其形态，但仍然无法控制整个薄膜中纳米结构的有序排列和取向；同时，对薄膜中纳米结构形成的机理也缺乏深入的研究，寻找有效调控其纳米结构的排列和取向的条件仍是该领域一个值得深入研究的课题。

3. 嵌段共聚物薄膜在纳米材料制备中的应用

由于传统的光刻蚀技术（photolithography）等用于大面积有序结构纳米材料制备时存在诸多不足，如所合成的纳米材料尺寸较大（一般>100 nm）、所需设备较贵等，所以近年来作为一种新的合成途径，具有特定二维有序纳米结构的嵌段共聚物薄膜已引起了纳米可控合成研究领域的广泛关注。利用嵌段共聚物薄膜作为模板或基质，纳米孔道薄膜（nanochannel membrane）、二维有序量子点阵列、高密度信息储存介质等相继研制成功[13,15,16,41~42]。

3.1 纳米粒子在嵌段共聚物薄膜表面上的定向组装与合成

由于不同嵌段的化学组成和结构不同，所以嵌段共聚物薄膜表面不同纳/微米畴（区域）的表面性质也截然不同，可以有选择性地吸附某些离子、分子或纳米粒子，能起到定向组装与合成纳米粒子的作用。如图 6 和图 7 所示，Kim 等利用四氯硅烷（$SiCl_4$）和四氯化钛（$TiCl_4$）可在 PS-PEO 薄膜表面 PEO 微畴上进行选择性吸附的特性，并通过水解反应在 PS-PEO 薄膜表面上制备出了高密度 SiO_2 和 TiO_2 纳米粒子阵列[32]。利用 PS-P2VP-PEO 三嵌段共聚物薄膜作为模板，以及 P2VP 和 PEO 嵌段可以有选择性地吸附和传输不同金属化合物，如 $HAuCl_4$、$AgNO_3$、Na_2PtCl_4、Na_2PdCl_4 和 $CuSO_4$ 等的特性，Aizawa 等在硅基底表面上合成了排列有序的、由不同金属所构成的金属纳米粒子点阵结构（图 8）[43]。

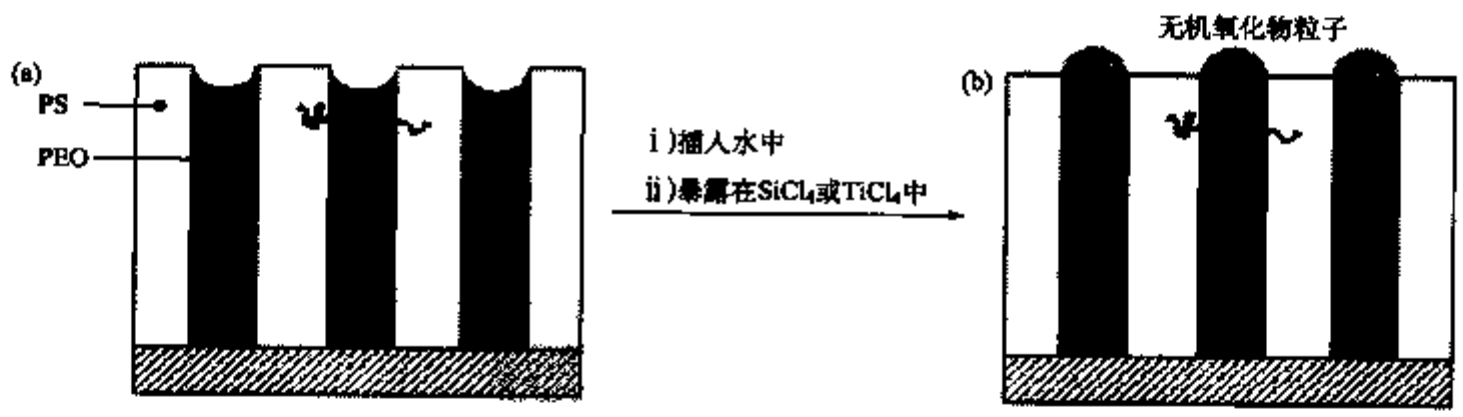


图 6 利用 PS-PEO 薄膜作为模板合成 SiO_2 和 TiO_2 纳米粒子阵列的流程图示

其中的 PS-PEO 薄膜是通过旋涂的方法镀制在 Si 基底表面，并浸入水中使 PEO 吸附一定量的水，然后再将薄膜暴露在四氯化硅和四氯化钛前驱体的蒸气中就可以获得相应的氧化物纳米阵列结构[32]

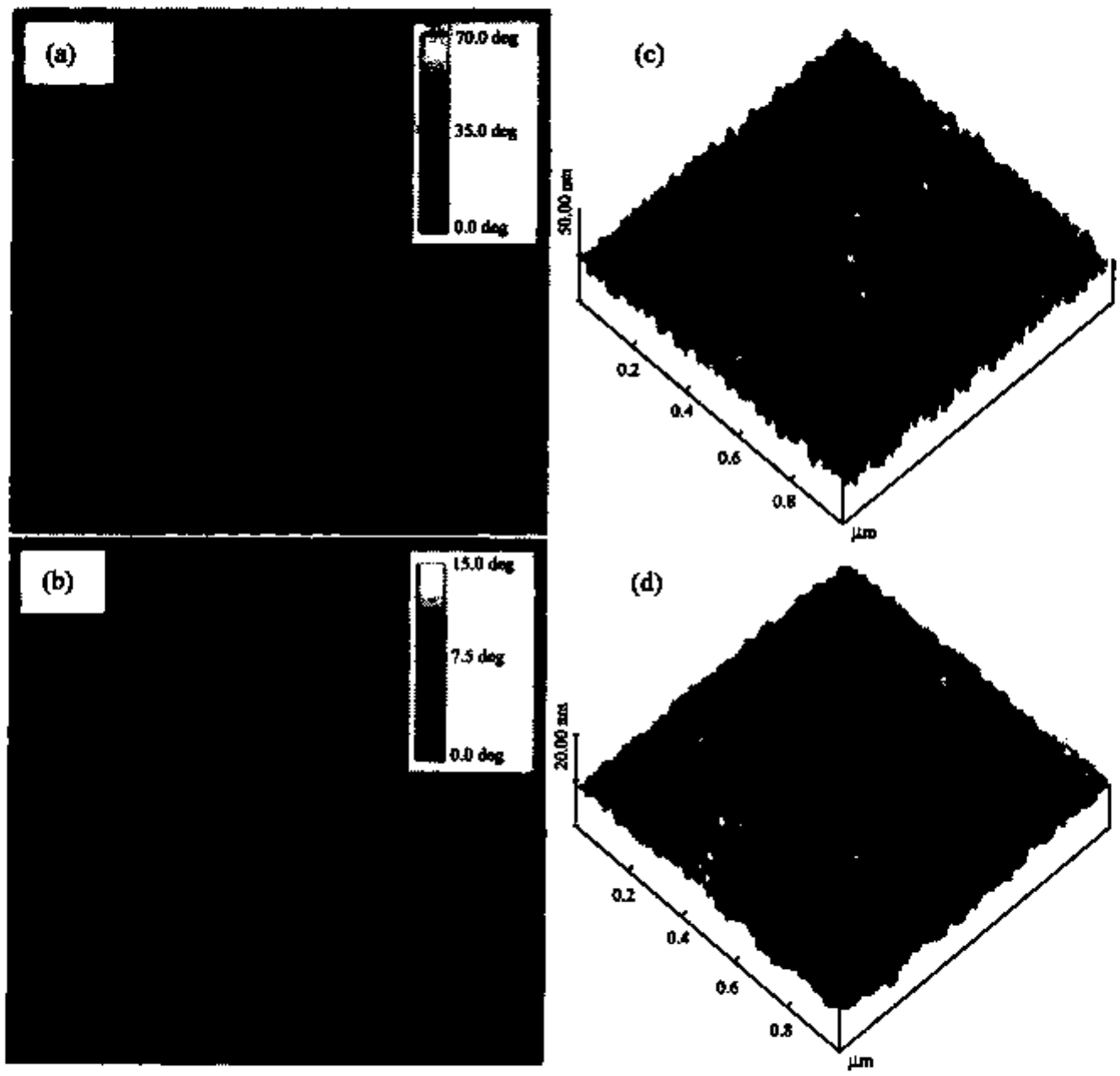


图 7　在 PS-PEO 表面上形成的 SiO_2 纳米阵列的原子力（AFM）显微相图（a）；在 PS-PEO 表面上形成的 TiO_2 纳米阵列的原子力（AFM）显微相图（b）；SiO_2 纳米阵列的 AFM 三维图像（c）；TiO_2 纳米阵列的 AFM 三维图像（d）所有图像的大小均为 1 μm×1 μm[32]

与上述特定嵌段所形成的微/纳米畴所导向的纳米粒子有序排列不同，Lin 和 Russell 等利用 PS-P2VP 嵌段共聚物和 CdSe 或铁氧体（ferritin）纳米粒子组成的混合溶液作为旋涂液，通过旋涂的方法制备出了较厚（150～600 nm）的嵌段共聚物和纳米粒子混合物薄膜，再通过真空退火处理，最终获得了分级有序的（hierarchical ordered）纳米图案化的有机/无机纳米复合薄膜，为快速制备有序结构纳米薄膜材料开辟了一条简捷的途径[44]。

除了直接在具有有序微/纳米结构的嵌段共聚物薄膜表面上组装和合成有序纳米材料之外，人们还利用选择性地将其中某些嵌段降解后所形成的具有微/纳米孔状结构的薄膜作为模板，并通过电化学沉积或金属有机化学气相沉积（met-

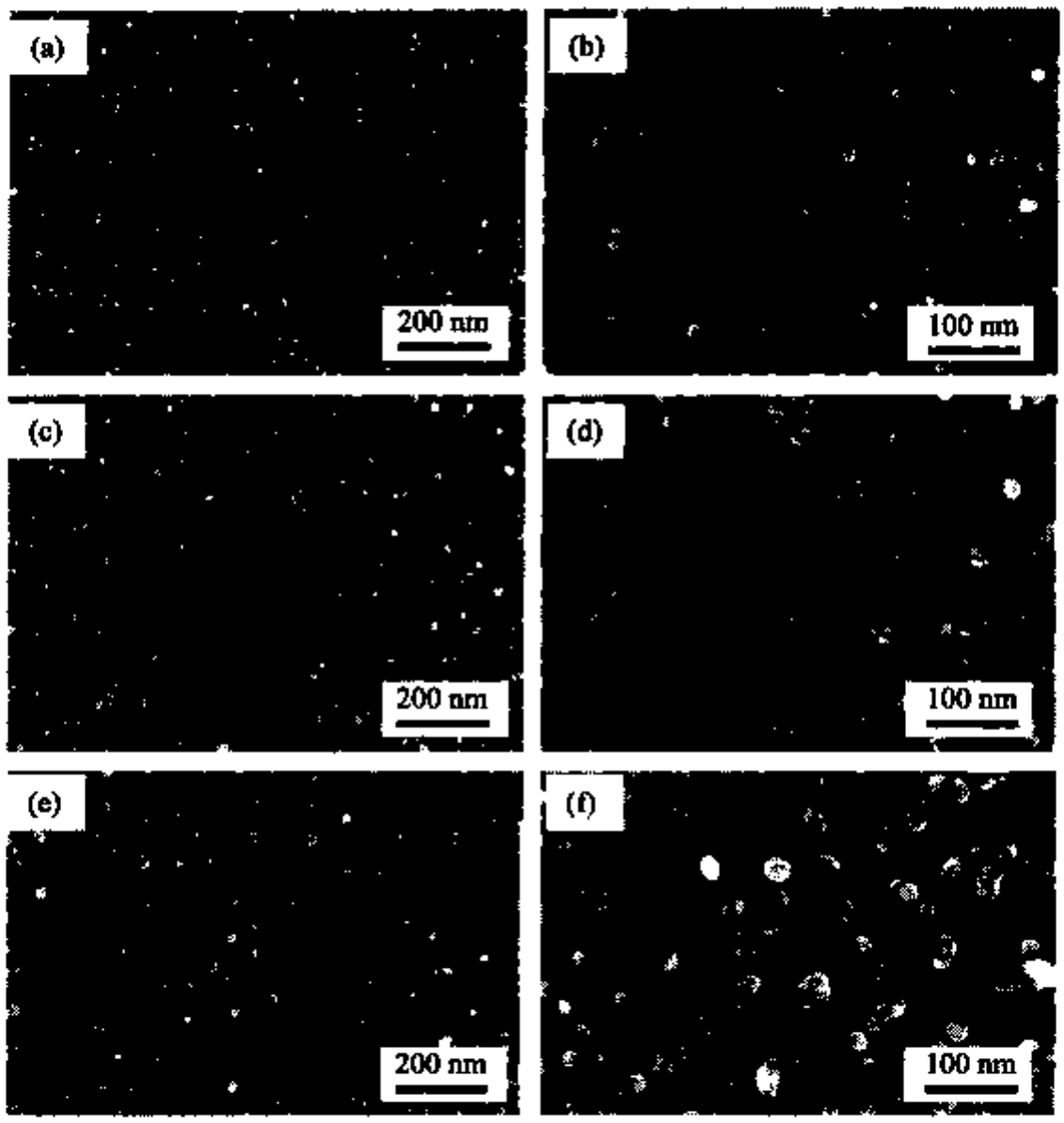


图 8　以 PS-P2VP-PEO 三嵌段共聚物薄膜作为模板，并利用 0.1 mmol/L $AgNO_3$/0.9% HF（aq.）作为反应物在 SiO_2 基底上制备的 Ag 纳米结构

其中，(a)、(b) 的反应时间为 5 min；(c)、(d) 为 20 min；(e) 为 40 min；(f) 为 60 min[43]

al-organic chemical vapor deposition，MOCVD）的方法在微/纳米孔中沉积不同的纳米材料，以获得有序结构的功能纳米材料。如图 9 所示，Russell 等首先利用外加直流电场诱导的方法获得了有序结构的 PS-PMMA 薄膜，通过紫外照射的方法有选择性地将 PMMA 降解后，获得了有序结构的孔状模板，最后利用电化学沉积的方法在纳米孔洞中沉积了一定厚度的 Co 金属，成功地制备出了高度有序的磁性纳米线（nanowire）阵列[45]。

3.2　嵌段共聚物薄膜用作纳米刻蚀的掩膜

嵌段共聚物薄膜所具有的有序纳米结构特征以及其易加工（制备和降解）等优点，使其成为十分有用的纳米刻蚀（nanolithography）掩膜（mask）材料。

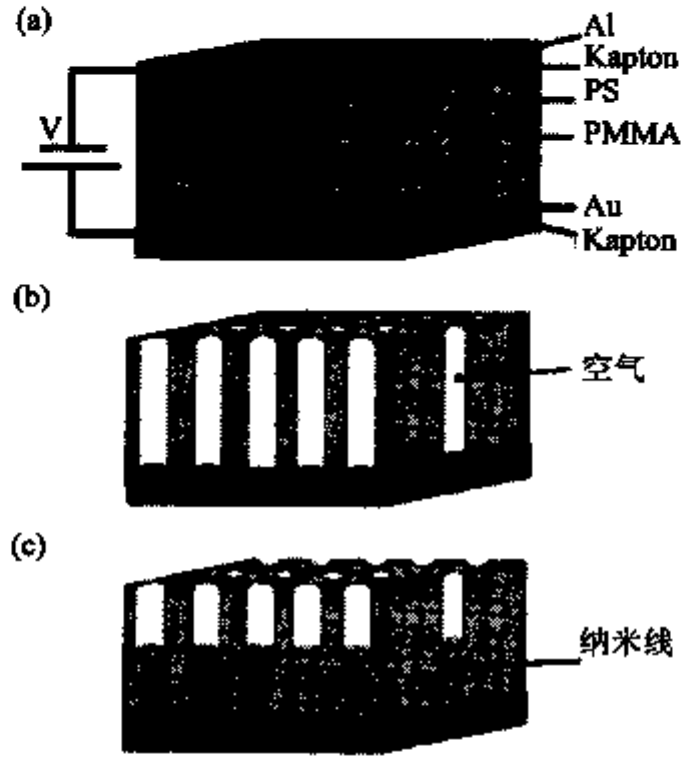


图 9　在嵌段共聚物基质中制备高密度纳米线的流程图

(a) 在外加电场作用下，在玻璃化转变温度以上，使处于两个电极之间的不对称 PS-PMMA 两嵌段共聚物薄膜形成六方排列的、取向垂直与电极表面的有序结构；(b) 通过降解除去 PMMA 嵌段，制备出纳米孔状薄膜；(c) 利用电化学沉积的方法在纳米孔洞中生长出纳米线，最终获得在共聚物基质中排列有序的纳米线阵列[45]

早在 20 世纪 90 年代初，Thomas 和 Mansky 等领导的课题组就率先利用能形成球状和柱状结构的 PS-PB 共聚物薄膜作为纳米刻蚀的掩膜材料，成功地在硅、氮化硅以及锗等半导体基底表面上制备出了排列有序的高密度纳米槽 (nanotrough) 和纳米坑 (nanopits) 阵列[46~48]。由于 PFS (polyferrocenyldimethylsilane) 在氧等离子体作用下首先形成铁和硅的氧化物，与 PS 相比，其进一步被氧等离子体腐蚀的速度将明显减慢。因此，利用 PS-PFS 作为掩膜，通过反应性离子腐蚀 (reactive ionic etching, RIE) 和离子铣削 (ion milling) 技术，如图 10 所示，Cheng 等合成出了高密度磁性 Co 纳米粒子，并对其作为高密度信息存储介质的可能性进行了研究[49,50]。与此相类似，日本东芝公司 (Toshiba Corporation) Naito 等领导的研究小组成功地利用基底表面几何图案取向规范化 (graphoepitaxily confined) 的 PS-PMMA 嵌段共聚物薄膜作为掩膜，制备出了由直径为 40 nm 左右的磁性纳米粒子 ($Co_{74}Cr_6Pt_{20}$) (单一字节) 有序排列而成的，整个尺寸为 2.5 in 的高密度磁盘，如图 11 所示，为实现工业化生产奠定了基础[51]。

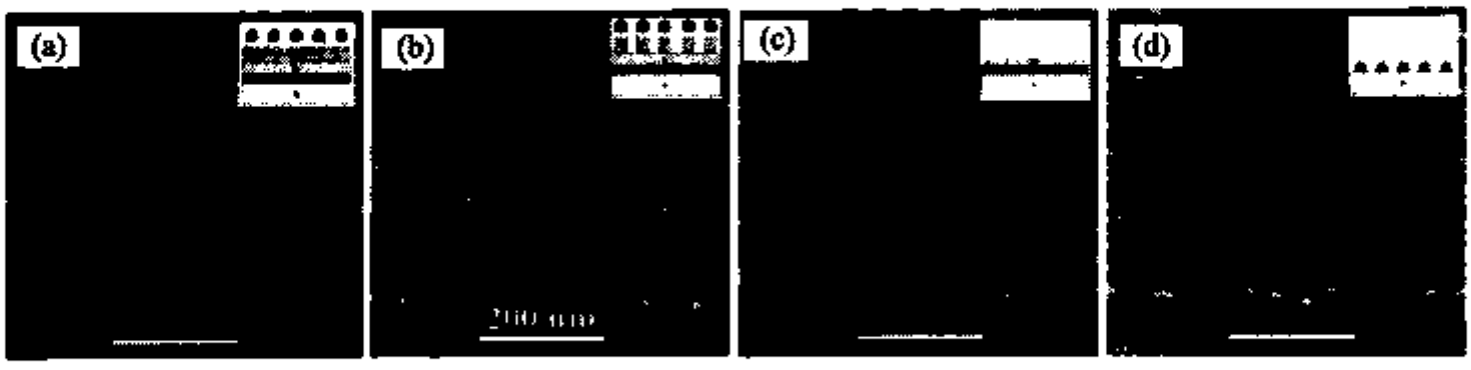


图 10 利用 PS-PFS 薄膜作为模板制备 Co 纳米点阵列过程的倾斜扫描 SEM 图像
(a)O_2-RIE 处理后的，再由 SiO_2、金属薄膜和硅组成的层状结构基底上的 PS-PFS 薄膜；(b)顶部盖有 CHF_3-RIE 处理后的 PFS 的 SiO_2 纳米柱；(c)Co 薄膜上面的金属（W）硬掩膜；(d)Ne 等离子体腐蚀后制备的 Co 纳米点阵列[49]

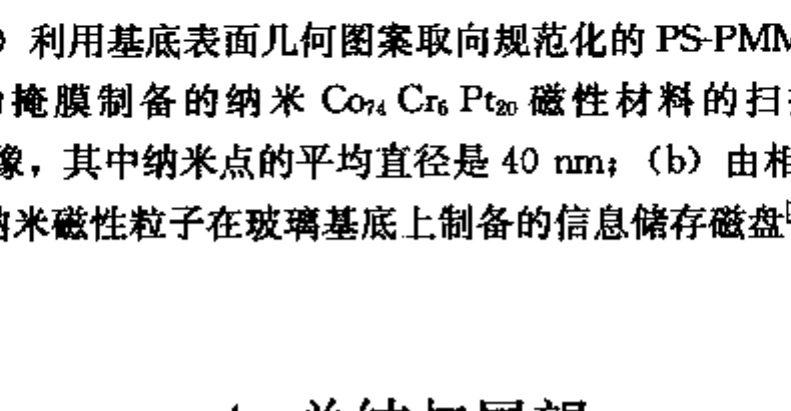


图 11 （a）利用基底表面几何图案取向规范化的 PS-PMMA 嵌段共聚物薄膜作为掩膜制备的纳米 $Co_{74}Cr_6Pt_{20}$ 磁性材料的扫描电子显微（SEM）图像，其中纳米点的平均直径是 40 nm；（b）由相应图案化的纳米磁性粒子在玻璃基底上制备的信息储存磁盘[51]

4. 总结与展望

综上所述，由于其多变的微/纳米结构及其在纳米制造领域中的广阔应用前景，嵌段共聚物薄膜材料已得到了广泛深入的研究。其中，嵌段共聚物薄膜中微/纳米结构的取向和排列调控研究，已成为该领域的一个主要研究方向。通过利用不同外场，如温场（温度梯度）、电场、合适的溶剂气氛（溶剂场）的诱导，不同的研究者已经在一定范围内（区域内）获得了其固有微/纳米结构排列有序、取向单一的嵌段共聚物薄膜。研究还证明，结合化学和物理方法对基底表面的改性或特定的图形化，也可以有效地调控嵌段共聚物薄膜中微/纳米结构的排列和取向。然而，一个不争的事实是，上述技术和方法只能在一定的范围内帮助人们获得有序的微/纳米结构，要获得长程有序的微/纳米结构仍是该领域研究工作者

所面临的一个挑战。有关嵌段共聚物薄膜中微/纳米相变的机理研究也日益成为该领域亟待解决的课题，由于嵌段共聚物本身的结构比较复杂，且缺乏有效的在原子或分子水平上观测嵌段共聚物在不同条件下发生分离和凝聚的过程的手段，这极大地制约了人们对嵌段共聚物相变机理的认识，目前对嵌段共聚物薄膜相变机理的认识一般都基于某些理论计算模型，因此从实验上研究和阐明嵌段共聚物薄膜相变机理，包括其中的缺陷形成机理等，也将是该领域中的一个主要研究方向。

虽然纳米结构的排列缺乏长程有序等因素制约了嵌段共聚物薄膜在微/纳米器件构造中的实际应用，但是在以嵌段共聚物薄膜为基质和模板的纳米可控合成研究领域还是取得了很多突破性的进展。在对纳米结构有序性要求不是很高的纳米孔道膜（membrane）制备中，由于嵌段共聚物具有易于加工、造价又低等优点，因此是其他材料所无法替代的。同时，在对有序结构要求较高的纳米信息存储介质合成方面，通过选用具有特定几何尺寸的沟槽结构的基底材料，已制备出了具有实际应用价值的 2.5 in 的磁盘。但是，在未来，要实现嵌段共聚物薄膜在纳米器件构建中的产业化，除了需要解决微/纳米结构的有序调控外，设计和合成具有不同分子参数（相对分子质量、链长比例等）的、嵌段的化学性质和物理性质可控的新型嵌段共聚物也是必要的，因为基于嵌段共聚物薄膜的微/纳米合成，一般需要经过微/纳米结构调控、嵌段的选择性降解、纳米图案的转移（nanpattern transfer）、纳米材料在嵌段共聚物表面的组装、纳米孔洞的回填等，因此调控不同嵌段的化学性质和物理性质也是十分重要的，也是该领域现在和未来的一个主要研究方向。

参 考 文 献

[1] Murray C B, Kagan C R, Bawendi M G. Ann. Rev. Mater. Sci, 2000, 30: 545

[2] Hamley I W. Nanotechnology, 2003, 14: R39

[3] Jin R, Cao Y, Mirkin C A, Kelly K L, Schatz G C, Zheng J G. Science, 2001, 294: 1901

[4] Peng Z A, Peng X. J. Am. Chem. Soc, 2002, 123: 183

[5] Puntes V F, Zanchet D, Erdonmez C K, Alivisatos A P. J. Am. Chem. Soc., 2002, 124: 12874

[6] Sun Y, Xia Y. Science, 2002, 298: 2176

[7] Jun Y, Choi J, Cheon J. Angew. Chem. Int. Ed., 2006, 45: 3414

[8] Binning G, Quate C F, Gerber C. Phys. Rev. Lett., 1986, 56, 930

[9] Newman A. Anal. Chem., 1996, 68, 267A

[10] Minne S C, Manalis S R, Atalar A, Quate C F. Appl. Phys. Lett., 1996, 68: 1427

[11] Piner R D, Zhu J, Xu F, Hong S, Mirkin C A. Science, 1999, 283: 661

[12] Bates F S, Fredrickson G H. Physics Today, 1999, 52: 32

[13] Park C, Yoon J, Thomas E L. Polymer, 2003, 44: 7779

[14] Hillmyer M A. Adv. Polym. Sci., 2005, 189: 137

[15] Segalman R A. Mater. Sci. Eng., 2005, R48: 191
[16] Cheng J Y, Ross C A, Smith H J, Thomas E L. Adv. Mater., 2006, 18: 2505
[17] Kargin V A, Kovarskaya B M, Golubenkova L I, Akutin M S, Slonimskii G L. Proc. Acad. Sci. U. S. S. R., Sect. Chem. Technol, 1957, 112-14: 5
[18] Imoto M, Otsu T, Yonezawa J. Makromolekulare Chemie, 1960, 36: 93
[19] Guo S, Rzayev J, Bailey T S, Zalusky A S, Olayo-Valles R, Hillmyer M A. Chem. Mater, 2006, 18: 1719
[20] Thurn-Albrecht T, Steiner R, DeRouchey J et al. Adv. Mater, 2000, 12: 787
[21] Heier J, Kramer E J, Wilheim S, Krausch G. Macromolecules, 1997, 30: 6610
[22] Li Z, Qu S, Rafailovich M H, Sokolov J et al. Macromolecules, 1997, 30: 8410
[23] Cheng J Y, Mayes A M, Ross C A. Nat. Mater, 2004, 3: 823
[24] De Rosa C, Park C, Lotz B, Fetters L J, Wittmann J C, Thomas E L. Macromolecules, 2000, 33: 4871
[25] De Rosa C, Park C, Lotz B, Thomas E L. Nature, 2000, 405: 433
[26] Morkved T L, Lu M, Urbas A M, Ehrichs E E, Jaeger H M et al. Science, 1996, 273: 931
[27] Thurn-Albrecht T, DeRouchey J, Russell T P, Kolb R. Macromolecules, 2002, 35: 8106
[28] Peng J, Gao X, Wei Y, Wang H, Li B, Han Y. J. Chem. Phys., 2005, 122, 114706
[29] Peng J, Wei Y, Wang H, Li B, Han Y. Macromolecular Rapid Communications, 2005, 26: 738
[30] Chen Y, Wang Z, Gong Y, Huang H, He T. J. Phys. Chem. B, 2006, 110: 1647
[31] Kim S, Misner M J, Xu T, Kimura M, Russell T P. Adv. Mater., 2004, 16: 226
[32] Kim D, Kim S, Lavery K, Russell T P. Nano Lett., 2004, 4: 1841
[33] Kim S, Misner M J, Russell T P. Adv. Mater., 2004, 16: 2119
[34] Kim G, Libera M. Macromolecules, 1998, 31: 2569
[35] Olayo-Valles R, Lund M S, Leighton C, Hillmyer M A. J. Mater. Chem, 2004, 14: 2729
[36] Olayo-Valles R, Guo S, Hillmyer M A et al. Macromolecules, 2005, 38: 10101
[37] Fu J, Luan B, Pan C, Li B, Han Y. Macromolecules, 2005, 38: 5118
[38] Fasolka M J, Banerjee P, Mayes A M, Pickett G, Balazs A C. Macromolecules, 2000, 33: 5702
[39] Radzilowski L H, Carvalho B L, Thomas E L. J Polym Sci B Polym Phys, 1996, 34: 3081
[40] Knoll A, Horvat A, Lyakhova K S, Krausch G, Sevink G J A, Zvelindovsky A V, Magerle R. Phys. Rev. Lett., 2002, 8903: 035501
[41] Fasolka M, Mayes A M. Ann. Rev. Mater. Res., 2001, 31: 323
[42] Lazzari M, Lopez-Quintela M A. Adv. Mater., 2003, 15: 1583
[43] Aizawa M, Buriak J M. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128: 5877
[44] Lin Y, Boker A, He J, Sill K, Xiang H, Abetz C, Li X, Wang J, Emerick T, Long S, Wang Q, Balazs A, Russell T P. Nature, 2005, 434: 55
[45] Thurn-Albrecht T, Schotter J, Kastle G A, Emley N, Shibauchi T, Krusin-Elbaum L, Guarini K, Black C T, Tuominen M T, Russell T P. Science, 2000, 290: 2126
[46] Mansky P, Chaikin P M, Shayegan M, Fetters L J. Bull Am. Phys. Soc., 1991, 34: 6083
[47] Mansky P, Harrison C, Chaikin P M, Thomas E L. J. Mater. Soc., 1995, 30: 1987
[48] Harrison C, Park M, Chaikin P M, Register R A, Adamson D H. J. Vac. Sci. Technol. B, 1998, 16: 544

[49] Cheng J Y, Ross C A, Chan V Z H, Thomas E L, Rob G H, Lammertink R G H, Vancso G L. Adv. Mater., 2001, 13: 1174

[50] Cheng J Y, Ross C A, Thomas E L, Smith H I, Vancso G L. IEEE Trans. Magn., 2002, 38: 2541

[51] Naito K, Hieda H, Sakurai M, Kamata Y, Asakawa K. IEEE Trans. Magn., 2002, 38: 1949

静电纺丝：推动聚合物纳米材料研究的轮子

侯豪情

（江西师范大学化学学院　南昌　330022）

1. 引　　言

静电纺丝技术是目前仅有的能制造直径小至几纳米的连续长丝的技术。该技术可用来制备从合成聚合物、天然聚合物、掺杂聚合物到无机陶瓷等纳米纤维或超细纤维，涵盖了一个广阔的范围。这种电纺超细纤维的结构可以是实心的、空心的，也可以是核壳结构的，主要依赖于制备方法。电纺超细纤维的收集形式可以是单丝、纱线（yarn）、蜘蛛网状结构（spider-web）、毡毯结构（由非取向电纺纤维堆积成的、有一定厚度的、高孔隙率的膜或非纺造布结构）、纤维高度取向的带状结构等，依赖于收集的方式、方法。

电纺纤维和传统的粗纤维相比，直径小几百倍到几千倍，图 1 为一个非常直观的比对。传统粗纤维的比表面积一般是 0.4 m^2/g，而电纺纤维的比表面积一般为 40 m^2/g。假设纤维的表面上不存在二级纳米结构，即表面光滑，则纤维的直径与其比表面积的关系如图 2 所示[1]。在纤维技术领域，人们习惯于用旦或旦尼尔（符号为：den）① 作单位来表示纤维的粗细（纤度），一旦是指 9000 m 长的

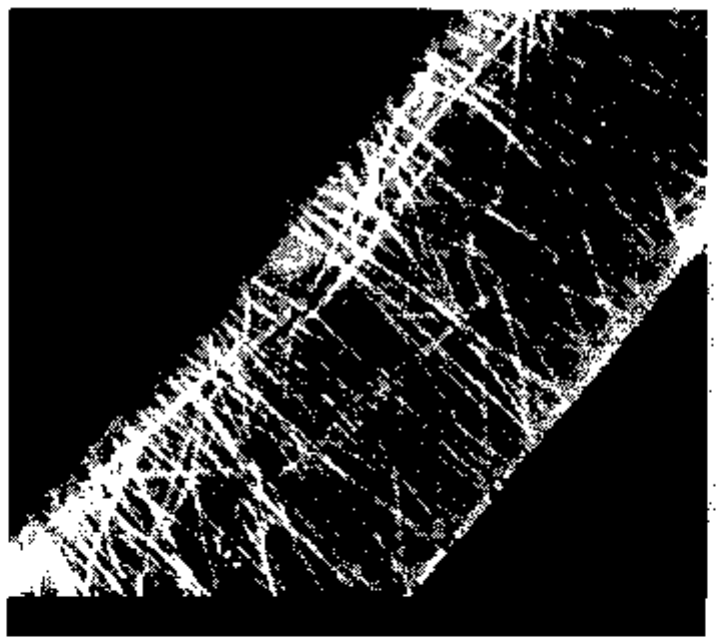


图 1　电纺聚砜芳纶超细纤维与聚砜芳纶传统粗纤维的比对

① 非法定用法。1 den≈0.111 tex，下同。

纤维或纱线在公定回潮率时的质量为 1 g。直径为 10 μm 的聚酯纤维（密度为 1.4 g/cm^3），其纤度大致为 1 den，而直径为 100 nm 的电纺聚酯纤维，其纤度只有 10^{-4} den。

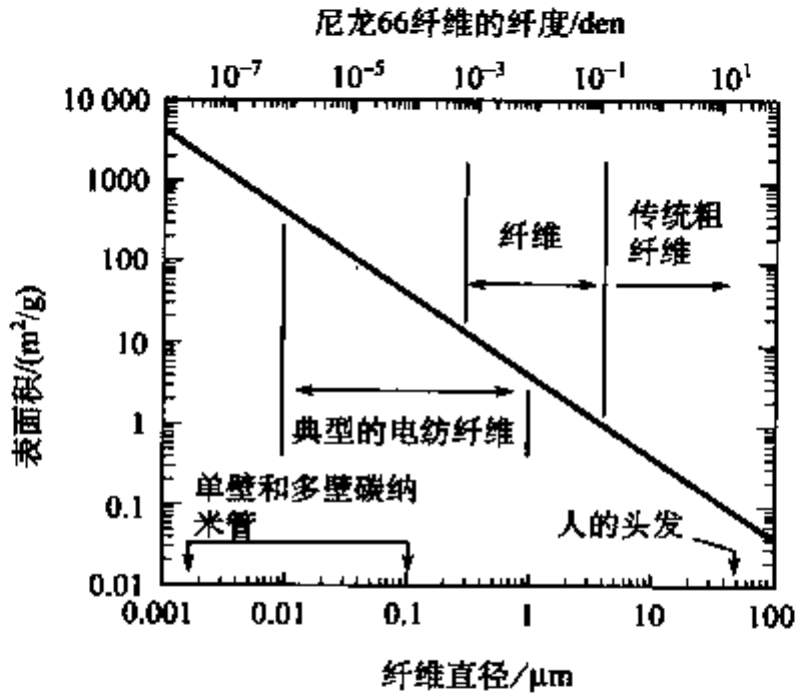


图 2　尼龙 66 纤维比表面积对纤维直径作图

电纺技术经历了一个漫长的发展过程。早在 1745 年，Bose 已发现在液滴上施加高压电会形成“汽雾”或“气溶胶”的现象[2]；到了 1882 年的时候，Rayleigh 爵士已开始研究用电荷克服液滴表面张力而导致“射流”的形成[3]。在 1902 年和 1903 年，Cooley 和 Morton 分别发明了通过高压电喷撒液体的装置，并申请了专利[4~6]。在 1929 年，Hagiwaba 等描述了用高压电产生人造丝的方法[7]，而从真正严格意义上讲的电纺聚合物（塑料）形成纤维的专利是在 1934 年由德国人 Formhals 获得[8]。但电纺技术上有商业价值的发明专利是 20 世纪 70 年代由 Simm 等发明的产生直径小于 1 μm 的纤维的技术[9]。电纺超细纤维的第一个商业应用是蛛网结构的高效过滤器[10]，最主要的生产公司是总部设在美国明尼苏达州的 Donaldson 公司，其主要产品是空气净化器、机动车辆引擎的空气滤清器等。

20 世纪 90 年代，Renenker 研究组的工作在科学意义上给了电纺加工这个领域一针强心剂，真正地激化了该领域的研究工作[11]，使该学科在世界范围内成为发展最快的学科之一。从 1994 年 Reneker 等的一篇会议论文[12]到 2006 年的 854 篇学术论文、专利、会议论文，可见其发展之快、研究工作之热烈。8 月底截至 2007 年，已有 634 篇学术论文、专利和会议论文发表，显示出超过 2006 年的势头，显示了该领域的研究与开发工作仍处在强劲的上升阶段。电纺加工技术的研究与开发工作的逐年递增势态如图 3 所示，2006 年和 2007 年各国在该领域研究与开发工作中所占比例则显示在图 4 中。该领域的研究与开发工作主要分布

在美国、中国、韩国、新加坡、德国、日本和以色列等国，其中，美国和中国所占比例较大，其次是韩国。和 2006 年相比，2007 年中国、德国及世界上的其他国家和地区在该领域的研究与开发工作仍然在加强，美国、韩国、新加坡和日本等国则略有下降。总之，图 3、图 4 显示了该领域吸引了研究工作者不同寻常的兴趣，其可能的原因是这种超细纤维的加工既有深刻的理论研究意义，又有广阔的商业应用前景。

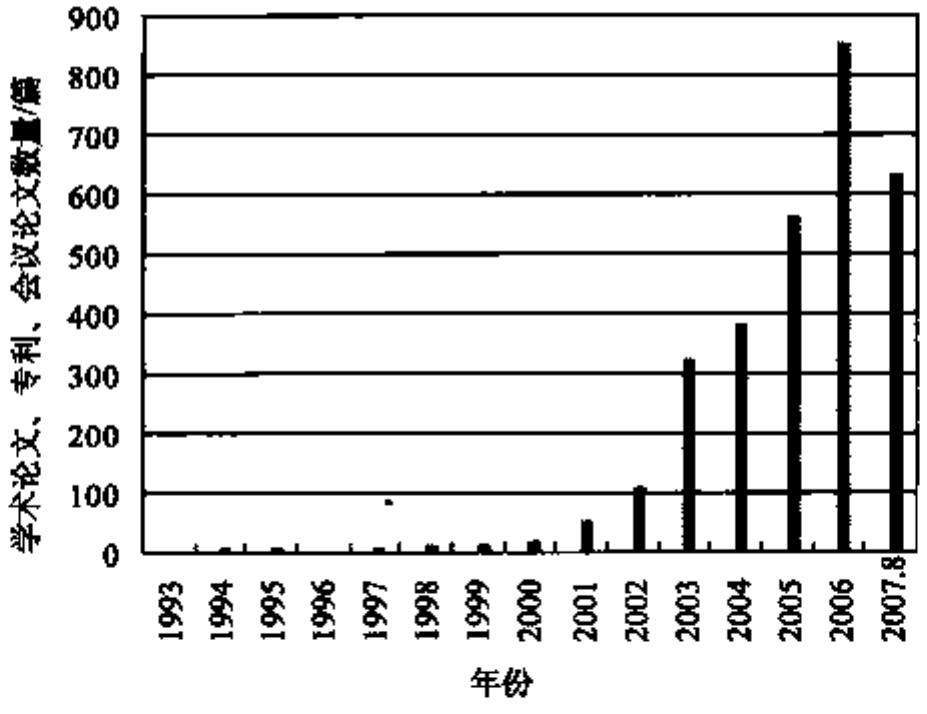


图 3 1993～2007 年世界范围内所发表的学术论文、会议论文和公布的专利的逐年统计

资料来源为 SciFinder，搜索关键词是 electrospinning 和 electrospun，选项为 either electrospinning 或 electrospun

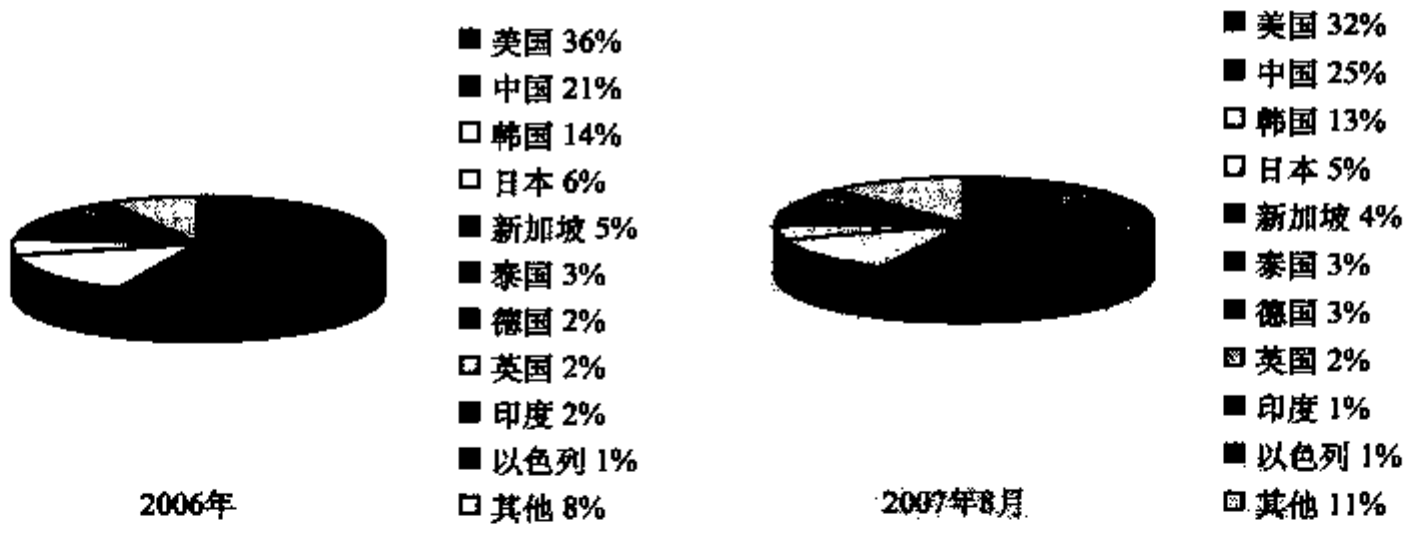


图 4 2006 年和 2007 年世界各国在电纺加工技术领域中所取得成果（论文、专利）的比例

统计资料来源为 SciFinder

2. 电纺纤维的形成过程

处在导电体尖端的聚合物熔体或溶液液滴，在高压电场的作用下，流体克服表面张力的作用形成直径微小的射流，快速地射向电场的另一极。这种射流从电场的一极向另一极的高速运动过程中，迅速地冷却凝固，或者溶剂迅速挥发而固化，以直径超细的纤维形式沉积在电场的另一极上。一般来说，从射流形成伊始到纤维沉积在电场的另一极（收集器）上的这一时间段小于 0.1 s[13]。射流形成的过程及射流从一极到另一极的运动轨迹如图 5（c）所示。另一点应该提到的是，在一个悬挂在尖端电极上的液滴上可以同时形成多个射流，图 5（d）为一个液滴上同时形成 4 个射流的例子。多射流的形成目前还是不可控的现象，但一般液体中带电粒子含量高，电场强度高时，易产生多射流现象。

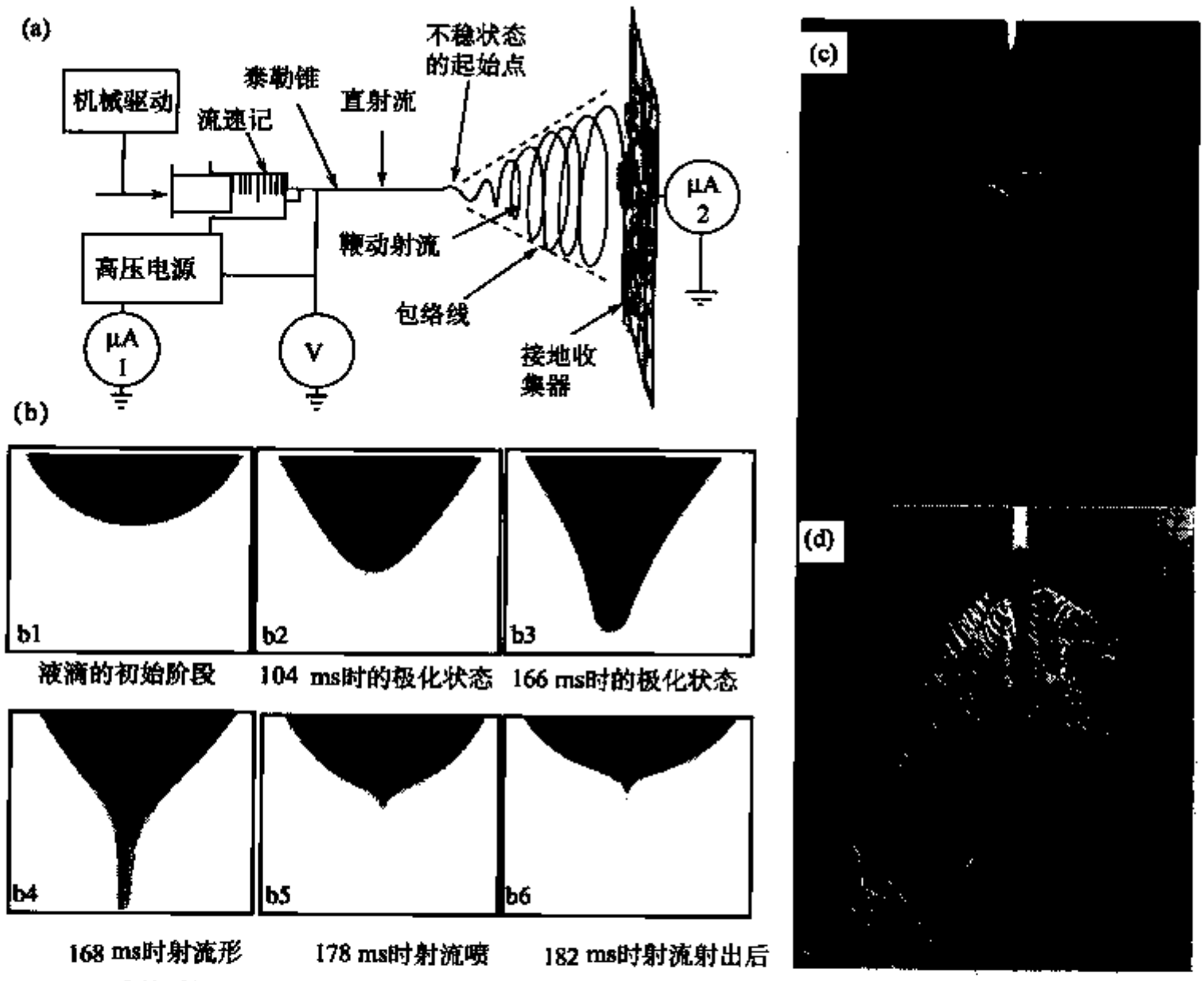


图 5　电纺纤维制备装置的示意图及形成超细纤维的射流的形成过程和射流在高压电场中运动轨迹的照片

（a）实验室普通电纺装置的结构示意图；（b）在高压电场中，射流从电极尖端处液滴表面形成并射出的过程；（c）射流在高压电场中的运动轨迹；（d）从一个液滴上射出多个射流的实验实例

在高压电场中，液滴经电场极化从平滑的液滴到极化成锥尖状，并产生射流，所需时间小于 0.2 s；射流从一极射向另一极的轨迹是先呈直线状，后来由于射流中同性电荷相互作用而使射流运动偏离原来的轨迹，产生“鞭动”，并进一步形成螺旋圈状运动轨迹，如图 5（b）所示。射流起初形成时的直径可能会高达 100 μm 左右[13]（依赖于溶液的性质，如黏度等），后来由于同性电荷的排斥作用而相互远离，等同于射流受到外力的牵伸作用而渐渐细化。若经过一个 20 cm的两极距离间隔，射流抵达收集器上固化的纤维直径是 100 nm，在不考虑溶剂挥发的情况下，则射流的横截面积在整个过程中经牵伸缩减的比率高达 100 万倍！当考虑溶剂蒸发的影响时，这种由于电场力牵伸引起的横截面积的减小也达到 6 万倍[13]。如果起始稳定的直线射流段的末端速度是 1 m/s（根据 Wanner 的实验[14]，可能会达到 15 m/s），根据这个 6 万倍的拉伸比推算，在射流的末端，即抵达收集器上形成纤维时的速度达到了 60 000 m/s。射流在稳定的直线阶段的牵伸达到每秒大约 20 倍的牵伸速率，而在每个螺旋轨迹上的牵伸速率是不同的，总的纵向牵伸比（longitudinal strain rate）高达 $10^5/s$[13]。理论上，当分子构型松弛的时间与牵伸比的乘积大于 0.5 时，卷曲着的分子会伸直。聚合物在溶液中构型松弛的时间大约为 0.01 s，与电纺中射流的牵伸比之积远远大于 0.5，因此聚合物分子在电纺纤维中应该是高度取向的。但是，实际上很少发现电纺纤维中聚合物分子有高度的取向，这可能是因为射流的牵伸只是或大部分是聚合物溶液（在固化之前）的牵伸，不能和传统纤维加工中的固体或半熔体纤维的牵伸相提并论。然而，在直径非常小的电纺尼龙纤维中，通过电子衍射的确观察到聚合物微晶高度地沿纤维轴向取向[15,16]，图 6 为这种微晶在超细纤维中取向的电子衍射图。



图 6 尼龙 66（a）和尼龙 46（b）单纤维电子衍射花样图
纤维直径小于 50 nm

因为射流在纤维的形成过程中有如此高倍的牵伸，所以用高沸点溶剂的溶液进行电纺时，容易得到直径较小的纤维，因为射流在固化之前有较长的行程允许射流受到足够的牵伸细化；沸点较低溶剂的溶液所形成的射流由于溶剂挥发快而很快固化，致使射流在固化之前没有充足的时间受到牵伸细化。

通常情况下，电纺纤维的直径都在 100 nm 以上。根据纳米材料的定义，直径大于 100 nm 的电纺纤维不应该称为纳米纤维。但是，电纺超细纤维常常被称为电纺纳米纤维（electrospun nanofiber）。其可能的原因是电纺纤维的直径跨度很大，涵盖了 1 nm 到大于 1 μm 的一个大跨度（图 7）[15]。实验中制备的电纺纤维的直径常常是落在 50～300 nm 这个范围内，既包含了纳米概念定义尺寸的纳

米纤维，也包含了纳米概念界定尺寸之外的、接近于纳米尺寸的较粗的“准纳米”纤维。这样的一个电纺纤维的集合体是较难命名的，称电纺“准纳米”和纳米纤维既烦琐又不顺口，去掉“准”字，称“电纺纳米纤维”，既简洁，又不违反大原则，并且高度地吸引“视听”。这就是为什么我们常常在文献中看到电纺纳米纤维这个词汇的缘故。

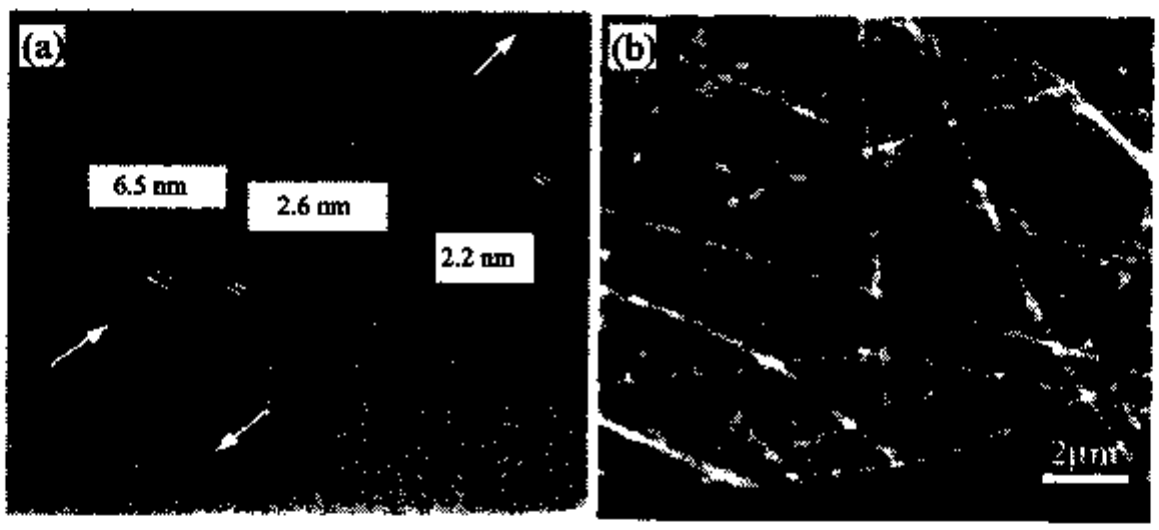


图 7　极端小的电纺尼龙 4/6 纳米纤维[12]的透射电镜照片（a）和一般情况下电纺纳米纤维（直径在 50～300 nm 范围内的聚酰胺酸电纺纤维）的扫描电镜照片（b）

3. 电纺纳米结构材料的形成

用电纺技术在电纺纤维的基础上形成管状纳米纤维、多孔纳米纤维、含无机纳米粒子或金属纳米粒子的杂化（或复合）纳米纤维或由该复合纳米纤维转化而成的金属纳米纤维、纳米纤维上长碳纳米管的多层次纳米纤维等，本章将其统称为电纺纳米结构材料。这些纳米结构材料的研究工作为新型催化剂、物质传导、过滤分离、纳米器件、新能源工程等点亮了新的希望之光，是近年来电纺加工技术领域中不容忽视的研究工作的重点。

3.1　电纺纳米管状结构材料的形成

在 1997 年的时候，德国马尔堡大学的 Greiner 教授设想用电纺纤维作为模板，制备中空的超细纤维。经过两年多的努力，他们通过化学气相淀积的方法在电纺聚乳酸超细纤维上形成一层聚对二甲苯（PPX），然后通过热分解或溶剂抽提的方法去掉模板聚乳酸纤维，形成了中空的超细纤维，或者聚合物管状纤维[17]。模板纤维的直径决定管状纤维的内径，目前记录的聚合物纳米管的最小内径是 6 nm，由 Hou 等在 2002 年实现（图 8）[18]。更简便地用来制备电纺管状纤维结构的方法是一种称为“同轴”电纺的方法[19]，其设备结构如图 8（c）所示，毛细外管中流出的是聚合物溶液或有机溶胶/凝胶（Sol-Gel），毛细内管中

流出的是一种与外管中流出液不相溶的，或者相互难溶的液体，常用的有甘油或矿物油，经图 8 所示过程，便能方便地制备电纺管状结构纤维[20,21]。

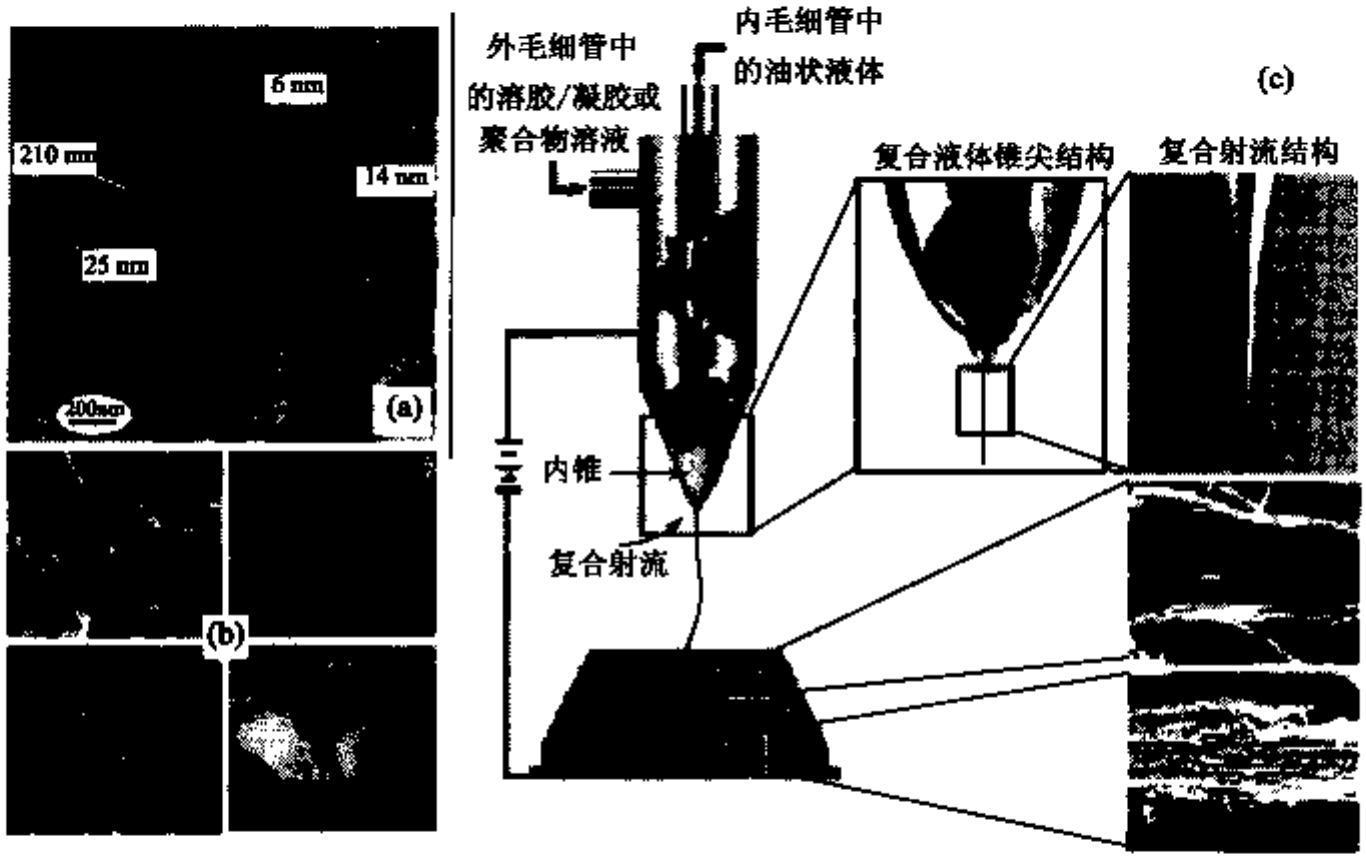


图 8 电纺管状结构纤维的电镜照片和制备过程的示意图

（a）以电纺聚乳酸纤维为模板制备的聚对苯二甲苯管状纤维的透射电镜照片；（b）通过“同轴电纺技术”制备的二氧化钛管状结构纤维的扫描电镜照片；（c）同轴电纺的喷头结构、液体锥尖（taylor cone）结构和射流结构的示意图

另一种有价值的方法是 Jing 等[22]发明的，他们通过对油包水型的乳液进行电纺获得了以 PEO 为核、PEG-PLA 为壳的核壳（core/sheath）结构的超细纤维，如果选用适当的溶剂进行抽提，便可得到管状超细纤维。这种方法的优点是不需要特别的设备，是一种可以方便地将水溶性药物包进管状结构的超细纤维中制备缓释性药物的技术。

3.2 电纺多孔纤维结构

电纺纤维的表面一般是比较光滑的，但在特殊的条件下也可以获得表面粗糙的电纺纤维。在许多应用中，粗糙的表面结构更有优势。例如，在生物组织培养工程中，起构架引导作用的电纺纤维，其表面的孔洞具有“锚定”种子细胞的功能；在作为催化剂载体时，电纺纤维表面的粗糙程度直接影响到催化剂的载量及对“底物”的附着性，从而影响催化效果；在作为过滤材料时，电纺纤维表面的粗糙程度对液体或气体的亲润性能有所不同，从而产生不同的过滤效率等。具有粗糙表面结构的电纺纤维可以通过用低沸点溶剂、混合溶剂或改变纺丝时的环境湿度、温度等条件来实现，图 9 为电纺聚乳酸多孔纤维[23]的扫描电镜照片。低

沸点溶剂二氯甲烷极易气化，当电纺时气化速度大于蒸气从射流表面逸出的速度，则在射流中形成大量的纳米泡，最终产生多孔的电纺纳米纤维。另一种方法是采取多组分混纺的方法[24]，先形成复合电纺纤维，然后通过溶剂抽提等方法，从纤维中去除一个或多个组分，而产生粗糙表面的纤维。图 9 为聚乳酸和聚氧化乙烯混合电纺的纤维经水洗后所形成的表面结构粗糙的纤维的扫描电镜照片。

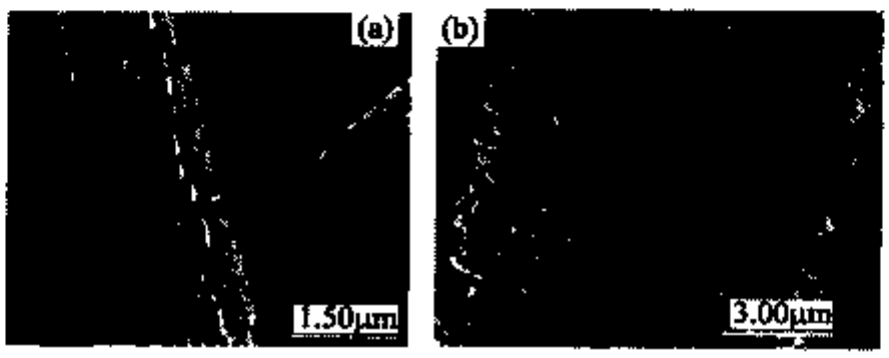


图 9　电纺聚乳酸多孔纤维的扫描电镜照片

（a）通过低沸点溶剂的快速气化形成的多孔结构；（b）通过聚乳酸和聚氧化乙烯混合电纺，水溶法去除电纺纤维中的聚氧化乙烯组分后形成的多孔结构

3.3　电纺有机/无机或金属纳米结构纤维

电纺技术具有一些独特的性能，如在聚合物溶液射流从高压电场的一极向另一极快速运动的过程中，溶剂迅速地挥发，射流瞬间固化成超细纤维。这样快速的固化过程具有抑制结晶和颗粒团聚的作用。吉林大学的王策等[25]利用这一特性，获得了铅离子高度分散在 PVP 中的电纺纤维，该纤维吸收 H_2S 气体后，形成 PbS 纳米粒子均匀分布的杂化电纺纤维（图 10）。山西大学的 Han 等[26]利用电纺技术的这一特性，制备了金纳米粒子杂化的 PMMA 超细纤维，并采用无电电镀的方法在纤维表面形成一层金纳米镀层，制备了导电的有机/金属电纺超细纤维（图 10）。

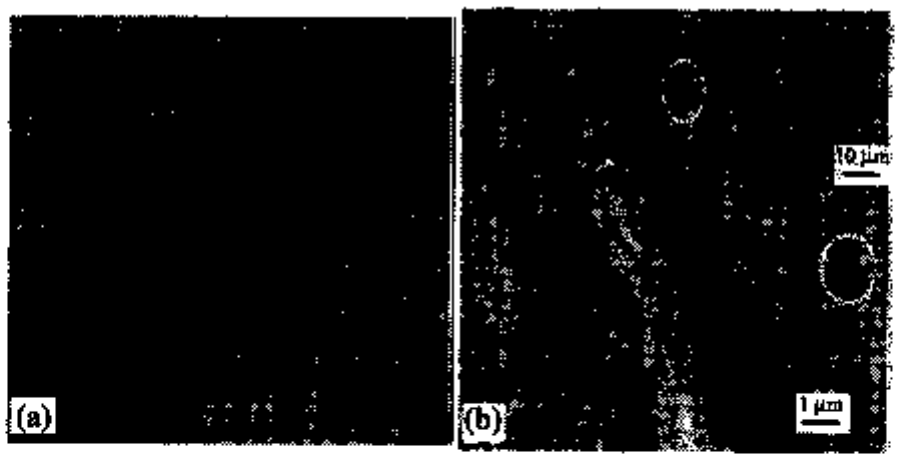


图 10　电纺 PVA/PbS 纳米杂化纤维的透射电镜照片（a）和镀金 PMMA 电纺超细纤维的扫描电镜照片（b）

3.4 电纺碳纳米结构纤维

由传统粗纤维制备的碳纤维具有非常高的拉伸强度和弹性模量，人们也希望将电纺超细纤维碳化制备高强度的超细碳纤维，但由于种种原因，目前还没有看到有关用电纺技术制备的高强度超细碳纤维的报道。不过，碳化的超细纤维有比较高的比表面积，适合作为超级电容器的电极材料或催化剂载体。Kim 等[27]的工作显示，用 5%$ZnCl_2$混合电纺的 PAN 超细纤维碳化后具有 550 m^2/g 的比表面积，1.4 S/cm 的体电导率，用 6 mol/L NaOH 水溶液作为电介质时，具有 140 F/g 的电容量（双电层结构超级电容器）。一种特殊结构的碳化电纺纤维/碳纳米管复合结构[28]是通过乙酰丙酮铁和 PAN 混纺并碳化后形成的铁纳米粒子杂化的电纺超细碳纤维，该超细碳纤维作为催化剂和支撑体，在 700～800℃的条件下与甲苯反应生成如图 11 所示的有趣的多层次碳纳米结构。这种碳纳米结构材料有望在超级电容器或燃料电池领域找到有价值的应用。

虽然碳纳米管的强度很高，但是用碳纳米管作填料形成的聚合物/碳纳米管复合材料[29~31]的机械性能改进的程度一般都离期望值相差较大，可能的原因很多，本篇不打算做过多的讨论。图 11 为电纺 PAN/CNTs 复合超细纤维的照片，显示了复合纤维的颜色随碳纳米管含量的增加而加深，以及碳纳米管在纤维中沿纤维轴向的取向。这种复合纤维非纺造布的拉伸强度和弹性模量均随碳纳米管在复合纤维中的含量而变化，在碳纳米管含量为 5%左右时，拉伸强度有较大的改善，达到 75%时，相应的弹性模量改进了 80%。



图 11 电纺 PAN 纤维或其碳化纤维与碳纳米管复合结构的透射电镜照片和光学照片

(a) 碳化 PAN 纤维含金属铁纳米粒子；(b) 碳纳米管生长在碳化 PAN 纤维上的复合碳纳米结构；(c) 碳纳米管含量不同的电纺 PAN 复合纤维非纺造布的光学照片（数字 1～6 代表碳含量递增）；(d) 碳纳米管在电纺 PAN 纤维中的取向结构

3.5 电纺超分子结构纤维

已有大量的研究工作报道通过自组装方式在基板表面上、溶液中或宏观固体

中形成超分子结构。近年来，也有少量超分子结构的研究工作涉及电纺丝技术，Ruotsalainen 等[32]报道，利用聚苯乙烯和聚吡啶乙烯的嵌段共聚物和十五烷基苯酚混纺，生产电纺超细纤维，这种超细的复合纤维经过仔细的退火处理，形成如图 12 所示的、基于嵌段聚合物相分离及酚羟基与吡啶氮之间氢键基础上的超分子结构。进一步用甲醇抽提去除十五烷基苯酚，则可以形成多孔的超细纤维结构，这样形成的孔隙的孔径很小且可控。Chae 等[33]的工作是将 PMMA 与 10，12-二炔二十五（碳）烷酸混纺形成电纺复合纤维，10,12-二炔二十五（碳）烷酸在电纺过程中会自组装形成有序结构，经紫外掩模曝光后，能在纤维上形成有颜色的图案（图 13）。这种图案化的纤维可能会在传感器领域找到它的应用。

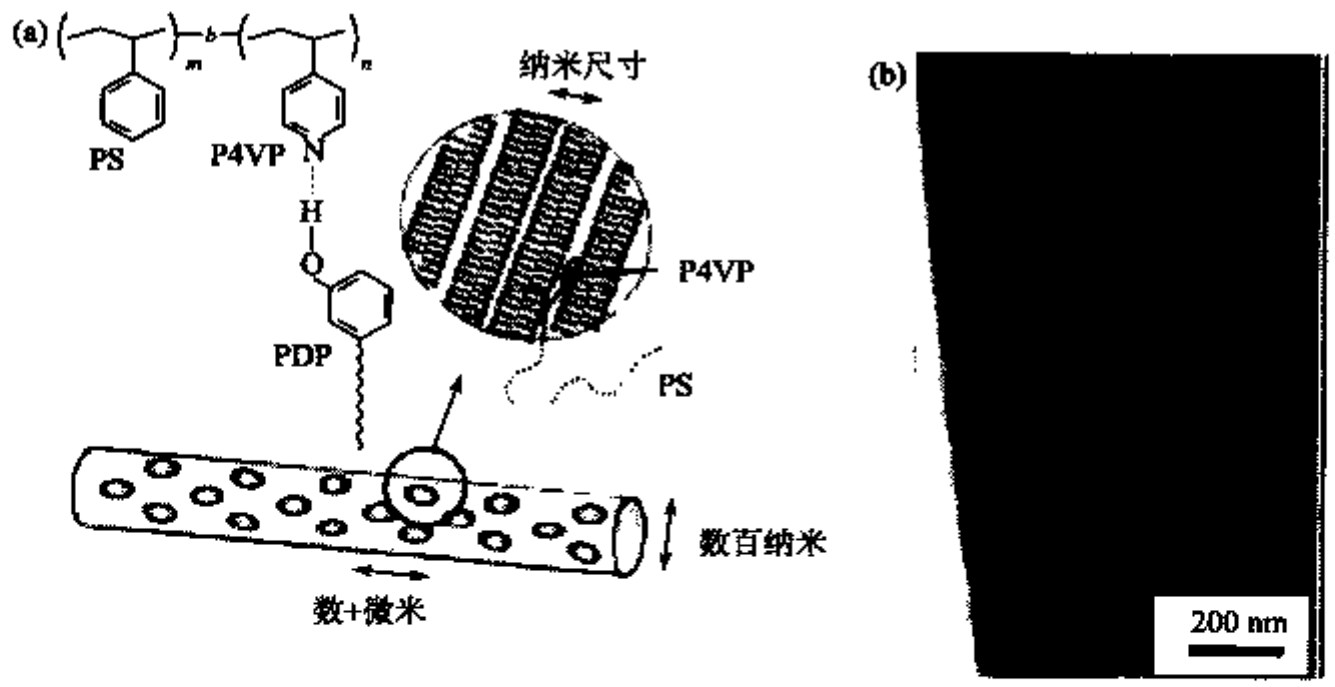


图 12　超分子组装结构的示意图（a）和电纺超分子结构纤维的透射电镜照片（b）

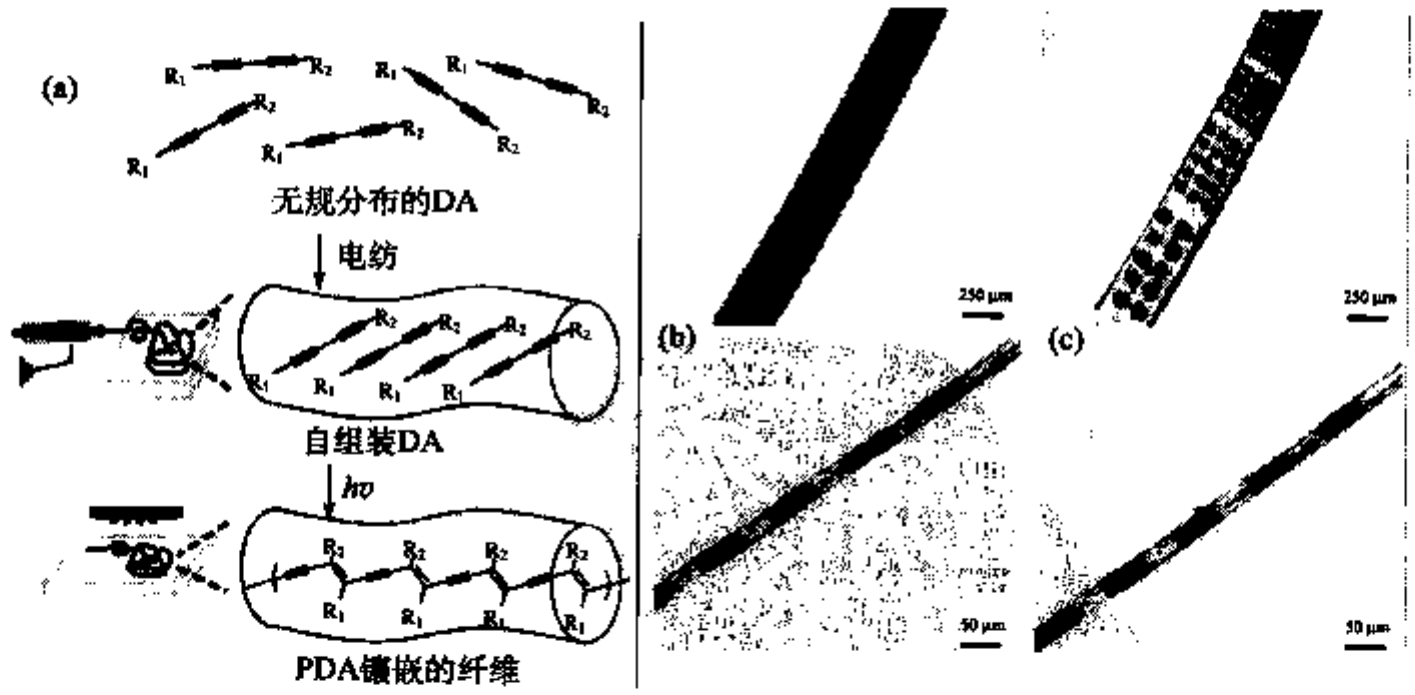


图 13　嵌有聚二乙炔（PDA）超分子结构电纺 PMMA 纤维形成过程的示意图（a）纤维的光学显微镜照片；（b）显示紫外掩膜曝光后的图案；（c）显示嵌有 PDA 超分子结构的图案经 110℃处理 1 min 后的颜色变化

4. 电纺纳米纤维的应用

电纺聚合物纳米纤维是一维纳米结构材料，长度范围从数厘米到数米，这种高长度的一维纳米材料的特性使其能直接作为宏观结构材料使用。但由于强度问题，目前电纺纳米纤维还主要是以蜘蛛网状结构的形式与粗纤维布形成复合结构作为高效的气体过滤器用在飞机上的空气内循环系统，空气不良地区建筑物中的空气净化系统，超静厂房、涡轮发电厂房、战地坦克发动机等的空气净化系统中。生产这种高效纳米纤维过滤器的主要代表厂商是美国的 Donaldson 公司。美国、新加坡、韩国等国家的研究者们一直在研究将这种纳米纤维用于军事防护性服装和医用卫生服，其他许多研究工作的目标是将其用在医药科学上作为高效的创伤敷料、缓释药物的载体；在化学工业中作为催化剂载体；在生物组织工程中作为组织培养的引导与构架材料（scaffolds）；在海水淡化工程中作为高效的超滤膜或纳滤膜；在膜蒸馏技术中作为高效的多孔膜材料；用在工业气体分离中作为高效的气体分离膜；用在电池工业上作为电池隔膜、高效的电极；用在环境工程中处理污水、净化废气；用在宇航事业中作为光帆推动宇宙飞船在太空中飞行等。

如上所述，电纺纳米纤维的应用或潜在的应用有非常广泛的领域，本章不打算逐个做详细的研讨。然而，有必要对其重要的应用性质——纳米纤维毡或非纺造布的孔隙率及纤维的机械性能做简要的介绍和讨论。电纺纳米纤维的收集形式可以是多种多样的，主要有动态收集器（一般为高速转动的轮鼓或轮盘），收集取向纤维膜或布，用于测试力学性能；静态的收集器收集非取向的电纺纤维毡或非纺造布，用来作过滤材料（高效的液体、气体过滤器和防护性服装）、催化剂载体、创伤敷料、引导生物组织生长的构架材料（scaffolds）等。作为过滤材料、催化剂载体材料或组织工程用的构架材料的电纺纤维毡或非纺造布，其孔隙结构是人们关心的焦点，因为材料的孔隙结构将影响流体的通过效率或影响生物细胞的尺寸适应性。

有一些模拟工作对电纺纤维非纺造布的孔隙率、孔结构形状做了调查。电纺纳米纤维非纺造布（non-woven）的平均孔径（d）依赖于纤维的平均半径（r）及其整体孔隙率（porosity），后者可定义为总的孔洞体积在纳米纤维非纺造布总体积中所占的分数。在纤维半径相等的情况下，孔隙率越高，平均孔隙尺寸越大。根据 Monte Carlo 模拟实验[34]，电纺纤维非纺造布的孔隙尺寸、纤维半径和孔隙率三者之间有一定的关系。如果我们将孔隙直径与纤维的半径之比定义为截距长度 [intercept length (d/r)]，则平均截距长度和孔隙率有如图 14（a）所示的关系。孔隙率和纤维的平均半径均可通过实验测定，则孔隙的大小可根据 Monte Carlo 模拟实验方法求得。

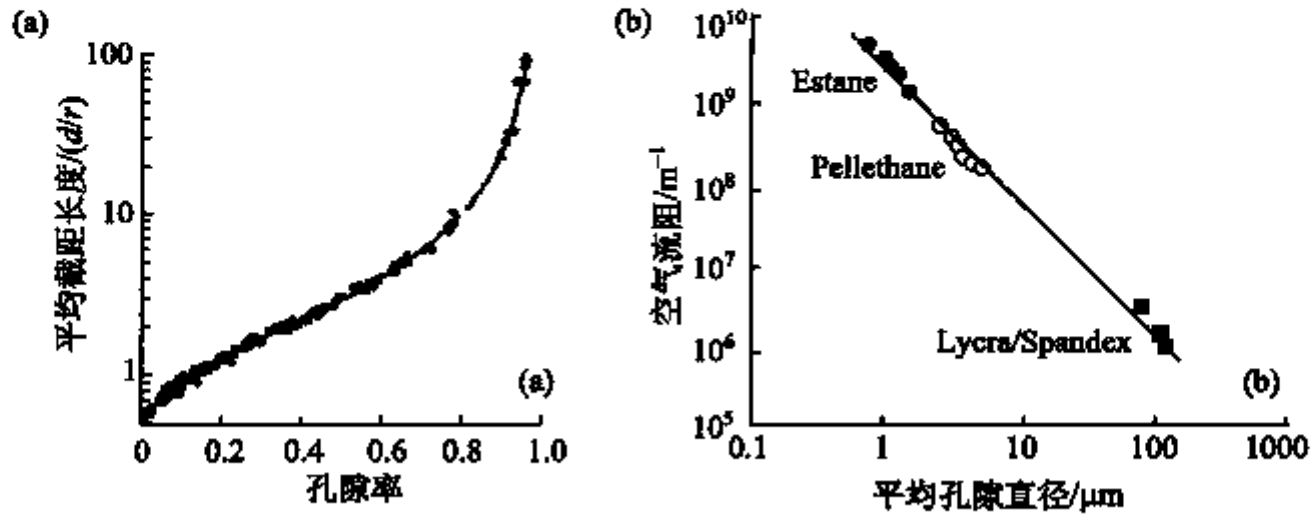


图 14 Monte Carlo 模拟的纳米纤维非纺造布中孔隙直径、纤维半径和孔隙率三者之间的关系（a）；三种非纺造布（Estane、Pellethane 和 Lycra/Spandex）的挡风能力与其平均孔隙直径的关系（b）

对于纺织品来说，气体的穿透性是非常重要的指标。实验发现，电纺纳米纤维非纺造布对气流的阻挡性能和传统的纺织品相比，会高几个数量级，这样有利于保暖。图 14（b）为随着电纺纳米纤维非纺造布平均孔径的降低，挡风能力得到显著的改进。一般来说，一块布的挡风能力和它单位面积的质量有关，如果将这块布的单位面积的质量由 0.1g/m^2 提高到 10g/m^2，它的挡风能力将增加上千个数量级！一块孔隙率为 60%的、单位面积质量为 10g/m^2 的电纺纳米纤维非纺造布的厚度大约为 20μm，它将具有非常高的挡风能力。同时，如果其组成材料是亲水性的，则这块电纺纳米纤维布对水蒸气的透过率也很高。这种厚度薄、质量轻、不闭汗且有高效的挡风保暖作用的服装，难道不是我们应当追求的下一代产品吗？

若直接做成无支撑材料的纯电纺纳米纤维服装，纤维的强度将是一个问题。一直以来，在高强度电纺纳米纤维方面的研究工作做得不多，原因是多方面的，主要的原因可能是①大多数实验结果都显示这种电纺纳米纤维的强度不高；②纤维直径太小，射流速度太快，不能用已有的传统技术对纤维进行牵伸增强；③也可能是由于大多数实验室没有对这种超细纤维的强度进行测试的设备和方法所致。因此，高强度或超高强度电纺纤维这个课题目前还没有在世界范围内引起研究人员足够的兴趣。然而，江西师范大学最

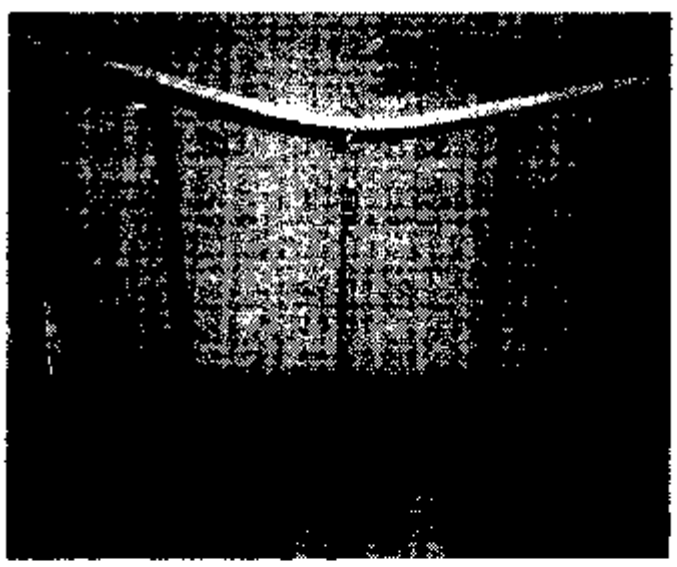


图 15 厚 15 μm、宽 7.5 mm 的聚酰亚胺（PI）纳米纤维带子悬挂 10 kg 砝码的照片

近的研究工作显示，电纺纳米纤维同样可以做得很强[35,36]。图 15 为电纺共聚聚酰亚胺纳米纤维的高强度，其中单纤维（直径小于 300 nm）的强度可高达 2.5 GPa。

5. 电纺纳米纤维的研究与应用展望

通过电纺技术制备纳米纤维或纳米结构材料是近十几年来世界科学技术领域的最重要的学术与技术活动之一。中国是这一科学技术活动的主要参与国之一，并取得了卓著的成绩，有许多创新和发明，东南大学李新松等[37]用正、负极对射产生电纺纤维长丝就是一个很好的发明例证。虽然在这一科学与技术领域，各国的研究工作者已做了大量的工作，几乎涉足材料、化学、物理、生物、医学等能够进入的每一个研究领域和方向，并取得了辉煌的成就，但是仍然有很多的机会等待我们去尝试，仍然有巨大的空间等待我们去施展才华和科学抱负。例如：电纺过程是一个材料从溶液或熔体迅速固化的过程，所形成材料的物理性质应与用其他方法形成的材料的性质有所不同，但目前这方面的研究很少；工业界期盼的通过熔体电纺的工作已进行了很长时间，但结果远不如用溶液纺丝的技术成熟，不过熔体电纺工作还是很值得关注的；电纺复合纳米纤维、纳米纤维功能化、高强度电纺纳米纤维等课题目前都只是做了一些初步的基础研究，有待进一步地进行深入的探索。在应用方面会有更多的事情可做，如在生物医药方面的纳米纤维伤创敷料、纳米纤维构架引导的生物组织培养、纳米纤维药物传输和缓释等；在过滤应用领域中高效的超级过滤膜、纳滤膜、气体分离膜、电池隔膜等；在纺织品行业中的军事防护服、卫生防护服及超薄保暖排汗休闲服等，还有诸如传感器、化学反应催化剂等课题，有的已有一定的工作基础，有的尚未涉足，这些都给我们提供了良好的机会。希望中国广大的科学工作者在国家自然科学基金委员会的支持下，从电纺理论上、技术方法上和实践应用中努力地进行全面的尝试，挣脱已有的理论框架和经验模式，创建有中国烙印的电纺科学理论、方法和技术，在电纺材料加工的科学与技术中塑造光辉灿烂的中国形象。

参 考 文 献

[1] Gibson P, Schreuder-Gibson H, Rivin D. Colloids Surf. A, 2001, 469, 187～188
[2] Bose G M. Recherches sur la cause et sur la véritable théorie de l'electricité, Wittenberg, 1745
[3] Lord Rayleigh, Philos. Mag., 1882, 14: 184～186
[4] Cooley J F. US 692, 631, 1902
[5] Morton W J. US 705, 691, 1902
[6] Cooley J F. US 745, 276, 1903
[7] Hagiwaba K, Oji-Machi O, Ku K. Jpn 1, 699, 615, 1929

[8] Formhals A. US 1，975，504，1934

[9] Simm W，Gosling K，Bonart R，Falkai B. von. GB 1346231，1972

[10] Jacobsen M. Chemiefasern/Textilind，1991，36～41

[11] Reneker D H，Chun I，Nanotechnology，1996，7：216～223

[12] Dzenis Y A，Reneker D H. Polymer hybrid nano/micro composites. Proceedings of the American Society for Composites，Technical Conference (1994)，9th，657～665

[13] Reneker D H，Yarin A L，Fong H，Koombhongse S. J. Appl. Phys.，2000，87：4531～4547

[14] S Warner B，A Buer，Ugbolue S C，Rutledge B C，Shin M Y. National Textile Center Annual Report No. 83～90，1998

[15] Huang C B，Chen S L，Lai C L，Reneker D H，Qiu H Y，Ye Y，Hou H Q. Nanotechnology，2006，17 (6)：1558

[16] Dersch R，Liu T，Schaper A K，Greiner A，Wendorff J H. J. Polym. Sci. Part A，2003，41：545～553

[17] Bognitzki M，Hou H，Ishaque M，Frese T，Hellwig M，Schwarte C，Schaper A，Wendorff J H，Greiner A. Adv. Mater，2000，12：637～640

[18] Hou H，Jun Z，Reuning A，Schaper A，Wendorff J H，Greiner A. Macromolecules，2002，35：2429～2431

[19] Sun Z，Zussman E，Yarin A L，Wendorff J H，Greiner A. Adv. Mater.，2003，15：1929～1932

[20] Li Dan and Xia Younan. NANO LETTERS，2004，4 (5)：933～938

[21] Ignacio G，Loscertales，Antonio Barrero，Manuel Márquez，Rubén Spretz，Raffet Velarde-Ortiz，and Gustavo Larsen. J. Am. Chem. Soc.，2004，126：5376～5377

[22] Xu Xiuling，Zhuang Xiuli，Chen Xuesi，Wang Xinri，Yang Lixin，Jing Xiabin. Macromol. Rapid Commun.，2006，27：1637～1642

[23] Bognitzki M，Czado W，Frese T，Schaper A，Hellwig M，Steinhart M，Greiner A，Wendorff J H. Adv. Mater，2001，13：70～72

[24] Li D，Ouyang G，McCann J T，Xia Y. Nano Lett，2005，5：913～916

[25] Lu Xiaofeng，Zhao Yiyang，and Wang Ce. Adv. Mater.，2005，17：2485～2488

[26] Han Gaoyi，Guo Bin，Zhang Liwei，and Yang Binsheng. Adv. Mater.，2006，18：1709～1712

[27] Chan Kim，Bui Thi Nhu Ngoc，Kap Seung Yang，Masashito Yong Jung Kim，Morinobu Endo，and Sung Chul Yang. Adv. Mater.，2007，19：2341～2346

[28] Hou H，Reneker D H，Adv. Mater.，2004，16：69～73

[29] Hou H，Ge J J，Zeng J，Li Q，Reneker D H，Greiner A，Stephen S Z D. Chem. Mater.，2005，17：967～973

[30] Kedem S，Schmidt J，Paz Y，Cohen Y，Langmuir，2005，21：5600～5604

[31] Ko F，Gogotsi Y，Ali A，Naguib N，Ye H，Yang G，Li C，Willis P. Adv. Mater.，2003，15：1161～1165

[32] Ruotsalainen T，Turku J，Heikkilä P，Ruokolainen J，Nykänen A，Laitinen T，Torkkeli M，Serimaa R，Brinke G ten，Harlin A，and Ikkala O. Adv. Mater.，2006，17 (8)：1048～1501

[33] Sang Kyun Chae，Hyunwook Park，Jaewon Yoon，Cheol Hee Lee，Dong June Ahn，and Jong-Man Kim. Adv. Mater.，2007，19：521～524

[34] Tomadakis M M，Sotirchos S V. AIChE J.，1991，37：74～86

[35] Huang C B, Chen S L, Reneker D H, Lai C L, and Hou H Q. Adv. Mater., 2006, 18: 668~671

[36] Chen S L, Hu P, Greiner A, Cheng C Y, Cheng H F, Chen F F, Hou H Q. Nanotechnology, 2008, 19 (1): 015604 (9pp)

[37] 李新松，姚琛，孙复钱. 中国专利 CN1776033A (2006)

第七篇

综　　合

高分子材料水分散体系应用于绿色环保灭虫剂的新探索*

孔祥正** 顾相伶 朱晓丽 廉 洁 张志国

（济南大学化学化工学院 济南 250022）

中国是一个农业、林业大国，各种害虫对农作物和森林的危害十分严重。对病虫害的防治在中国和世界上一直是一个十分重要的课题。迄今为止，国内外的灭害方法基本上是使用毒性农药，由此所带来的问题也是众所周知的，即农药的使用危害使用者的健康，农药中毒事件时有发生；农药在农作物中的残留是世界性的问题；农药对生物无选择性，常导致对以昆虫为食物的其他生物物种（如鸟类、蛙类等）的毁灭性打击；农药对生态及环境的危害。此外，尚有害虫的抗药性进化，具抗杀虫剂性的昆虫种类成指数上升，使防治日益困难。

对此世界各国都在寻找对策，但并无实质性重大突破。国内外探索和研究病虫害防治的新途径和新技术主要集中在以下几个方面：①新型、高效、低毒、低残留化学杀虫剂的研制[1]。这类杀虫剂仍然是毒性的，其合成一般较复杂，难度颇大，因而进展缓慢。②病虫害天敌的利用，即所谓的生态治理（ecosystem）[2,3]。此方法被认为是最有效且对环境无任何污染的害虫治理方法。为此，在过去的一个世纪中人们对 2000 多种节肢动物进行过 5000 多次异地引入。目前，国外约有 150 余种病虫害天敌物种市场可供[2,4]。但这种方法由于受昆虫天敌种类及区域的影响，不具有普遍性。③昆虫激素或信息素的应用等。

我们知道，昆虫激素有许多种，如胸腺激素、促蜕皮激素、保幼激素、羽化激素、催鞣激素、信息激素等[5,6]。这些不同的激素在昆虫的种间交流、种群隔离、生殖行为、觅食行为、集体防卫以及昆虫的不同发育阶段起着种种作用。昆虫学者常将昆虫分泌的以上诸类激素分为两大类[7]，即内激素和外激素。

所谓内激素即在昆虫个体内部产生特定生理作用的微量化学物质，而外激素则是昆虫特殊腺体分泌到体外并能影响同种其他个体的行为、发育和生殖的微量化学物质。由于它是对同种个体发出的化学信号物质，故也称之为信息素。这其中最重要的、在昆虫中最普遍的，即是昆虫信息素中的性外激素，尤其是昆虫的雌性外激素。虽然到目前为止昆虫学家的研究表明有近百种雄虫也产生性外激

* 本课题为国家自然科学基金（No. 20574013）和山东省自然科学基金（No. Z2004B05）资助项目。

** 通信联系人，E-mail：xzkong@ujn.edu.cn

素[8]，但几乎所有的昆虫雌虫都分泌性外激素（雌激素）。雌成虫（雌蛾）释放到大气中的性外激素的作用在于引诱雄虫，是雄虫寻找雌虫的信号向导。昆虫是在雌性激素的导向下实现交配，从而完成产卵、孵化这一过程的。一只雌蛾的雌性激素含量甚微，一般为 0.005～1μg[9]，就是这极微量的化学物质气味对昆虫的生殖行为起着十分重要的作用。尤其是对于那些在夜间交配或雌成虫不能飞行的种类来说，没有雌性昆虫激素它们将无法繁殖。

事实上，有关昆虫激素的研究及其应用在世界上也很广泛。相关研究大致可以分为两类：一类是昆虫学者们对各类昆虫激素的分离、结构鉴定及表征[2,10~12]；另一类是昆虫激素的合成及其应用。

关于昆虫激素的分类和鉴别的研究工作是昆虫研究领域的一个主要课题。我们知道，昆虫的种类是巨大的，而各昆虫所分泌的激素当然是不同的。因此可以想见，昆虫激素的种类数目是浩大的。人们到目前已确定和合成了 2000 余种昆虫激素[11]，表 1 给出了一些已鉴定的昆虫雌性激素的化学结构与组成。对比不同昆虫激素的化学结构，发现其有两个重要特点：一个是尽管各种昆虫门类各异（林木、果树、粮棉等害虫），但其雌激素的化学结构大多是从 C_{12} 到 C_{24} 之间（大部分是烯类）的醇、醛或其乙酸酯；另一个是大部分昆虫的激素都是由两种或两种以上结构类似（如同一烯烃的顺反异构体，同一烯烃的醇、醛或其乙酸酯）的化学物质的混合物。

表 1 某些昆虫激素的化学结构及组成比例[5,9]

昆虫名		激素的化学组分	激素组分比例
林木害虫	马尾松毛虫	*Z5*，*E7*-十二双烯醇/*Z5*，*E7*-十二双烯基乙酸酯/*Z5*，*E7*-十二双烯基丙酸酯	5/3/2
	油松毛虫	*Z5*，*E7*-十二双烯醇/*Z5*，*E7*-十二双烯基乙酸酯/*Z5*，*E7*-十二双烯基丙酸酯	1/1/1
	蒙古木蠹蛾	*Z5*-十二烯基乙酸酯	单一组分
	金钱松小卷蛾	*Z10*-十二烯醇/十二烯醇/*Z9*-十二烯基乙酸酯/*Z10*-十二烯基乙酸酯/十二烯基乙酸酯	
	槐小卷蛾	*E8*，*E10*-十二双烯醇/*E8*，*E10*-十二双烯基乙酸酯/*E8*，*E10*-十二双烯醛	2/3/1
果树害虫	梨小食心虫	*Z8*-十二烯基乙酸酯/*E8*-十二烯基乙酸酯/*Z8*-十二烯醇	9/1/1
	梨大食心虫	*Z9*-十六烯乙酸酯	单一组分
	苹果蠹蛾	*E8*，*E10*-十二双烯醇	单一组分
	桃蛀螟	*Z10*-十六烯醛/*E10*-十六烯醛	2/8

续表

昆虫名		激素的化学组分	激素组分比例
粮棉害虫	亚洲玉米螟	*Z*12-十四烯基乙酸酯/*E*12-十四烯基乙酸酯	47/53
	大螟	*Z*11-十六烯基乙酸酯/*Z*11-十六烯醇/*Z*11-十六烯醛	25/5/1
	稻螟蛉	*Z*11-十六烯基乙酸酯/*Z*9-十六烯基乙酸酯/*Z*9-十四烯基乙酸酯	4/1/1
	小地老虎	*Z*7-十二烯基乙酸酯/*Z*9-十六烯基乙酸酯/*Z*11-十六烯醇	3/1/1

鉴于此，如果我们能够制备产生昆虫激素的材料，使其在昆虫交配期扩散到大气中，将会使雄性昆虫迷失寻找雌性的方向，从而阻止其发生交配，由此达到无药灭虫的目的。这正是目前使用的昆虫诱捕器的基本原理[3,5,13~15]。事实上，世界上许多国家都开展了使用干扰交配或迷向法灭害的相关研究，如北美洲[14~16]、欧洲[17,18]、澳大利亚[19,20]、以色列[21]及中美洲国家[22]。美国应当是使用此项技术较早且较为普及的国家。20 世纪 70 年代即有商用昆虫激素迷向装置用于果树灭害[23]。据报道，1989 年用此方法在弗吉尼亚州一苹果园进行的试验使苹果蠹蛾对苹果的灾害损失从平常的 39.5%降低到 0.9%[24]。1992 年，在加利福尼亚州进行的类似试验使梨小食心虫害在梨园的损失降到了 0.5%[25]。我国在交配干扰虫害大田试验方面也取得了很大进展。孟宪佐等在 20 世纪 80 年代对梨小食心虫的试验使试验区虫害比化防区下降了 40%～75%[5]。李连昌等[26]使用迷向法进行了防治枣黏虫的试验，雄蛾迷向率可高达 95%，雌蛾交配率下降 61%，幼虫量下降 8%，有效抑制了枣黏虫的危害。李文谷[27]等采用昆虫激素诱捕法防治棉红铃虫，使棉花的花害率下降了 42.17%～78.9%，铃害率下降 30%～54%，农药施用量也因此而大大减少。

纵观迄今为止的相关研究及应用，尽管涉及昆虫物种繁多（蔬菜、果树、森林的蚜虫、毛虫类及鞘翅目昆虫等），但大部分都仅仅是涉及诱捕器和昆虫激素迷向器的形状、颜色、设置及其密度、诱捕环境（时间、气温、湿度），或者所用合成激素的成分等对虫害控制效果的搜集、分析等[3,28~32]，至今未见有关使用高分子材料制成微米或纳米昆虫激素包覆水分散体系用于虫害控制的相关报道。

按照一定密度在田野中设置大量昆虫诱捕器和迷向器需要大量人工和材料，不但成本很高，对环境也会造成污染，并且不适于森林及果园灭害，尤其是对那些活动于树冠的虫害很难达到灭害效果。与此同时，我们知道近年来有许多关于高分子材料对小分子的包覆体系用于制备磁性材料[33~35]、印染技术[36]，尤其是近年发展迅速的香料[37,38]及药物可控缓释体系[39~41]。这些体系的共同特点是通过某种方法用高分子材料将小分子化合物包覆起来，形成高分子与小分子的复合

体系。对于香料及药物缓释体系，这样做的主要目的是使其中被包覆的小分子化合物能够以一定的速率释放出来。

鉴于此，我们设想使用高分子材料将有机小分子昆虫激素包覆起来制成一种新型无毒无害、环境友好的灭虫剂。为了使设计的昆虫激素在最大程度上环境友好，可以将这样的高分子和昆虫激素复合颗粒体系制成高分子颗粒在水中的分散体系。关于聚合物在水相中分散体系的制备，可借鉴的方法很多。按照是使用单体在水相聚合后直接制成聚合物水分散体系还是用功能高分子通过自组装制备聚合物水分散体系，可将聚合物在水相中分散体系的制备分为两大类：一类是选择可聚合单体通过乳液聚合或悬浮聚合方法直接制备以聚合物为外壳具核壳结构的复合粒子。人们已成功制备高分子/无机材料（如对硅胶、磁性材料、碳酸钙等的包覆）[33,42]、高分子/有机复合材料[40]（大多数药物可控缓释体系），也成功制备了聚合物多孔粒子[43,44]。另一类是先合成一种高分子材料，在一定条件下将其凝结或在其溶液中进行相分离成微球。有关其制备过程和结构设计的研究十分广泛，主要包括高分子电解质的凝结[45,46]、双亲分子的相分离[47]，或者是具热响应性、pH 响应性的水溶性高分子的析出[48]，这些研究工作在国内外都有广泛报道。其相关的应用研究主要涉及此类聚合物粒子的功能化，用于细胞分离、固定化酶、免疫诊断等[49~52]，也涉及将此类聚合物微球作为载体用于对化妆品、香料、药物[53]等的包覆。尤其是后者，近年来发展十分迅速，许多研究都是通过这种方法达到药物在人体内的可控释放及靶向的[54]。

相比于目前使用的以昆虫激素作诱饵而设计的各类诱捕装置或迷向器，新设计的水分散体系灭虫剂除了保持了昆虫激素灭虫剂的环境友好这一特点外，它还具有施药均匀、仿生物环境逼真、无须外加装置、可直接喷雾施用、宜于大面积森林作业等优点。此外，由于各种害虫的激素各不相同，此方法在杀虫灭害方面具有高度选择性。综上所述，我们显然可以看出本课题是一种崭新的农作物、森林无毒灭害方法，对农、林业的虫害防治、环境及生态的保护和人类健康具有十分重要的意义，在国民经济及社会发展诸方面的前景和重要意义是不可估量的。

我们课题组在国家自然科学基金和山东省自然科学基金的支持下，在过去的三年中通过天然高分子的复凝聚设计了一种以昆虫激素为芯材、高分子材料为壁材的微胶囊水分散体系。

由于大部分昆虫激素价格昂贵，尤其是该实验要求在隔离室内进行，本实验选取正十二烷醇（简写为 C12OH），探索其被高分子材料的包覆及释放规律。之所以选择 C12OH 是因为它是昆虫激素中的简单化合物十二烯醇及十二双烯醇结构相近。例如，金钱松小卷蛾（*Celypha pseudolexicola*）激素的主要成分之一为十二烯醇，而且前鉴定的苹果蠹蛾（*Cydia pomonella*）雌性激素的唯一成分为 *E*8，*E*10-十二双烯醇。此外，许多昆虫激素的烯类对应体与 C12OH 也仅相

差几个氢原子，它们的物理性能比较接近，使用 C12OH 获得的结果对进一步使用实际的昆虫激素进行包覆有可靠的借鉴性。

在实验中我们使用明胶（GE）与阿拉伯胶（GA）通过凝聚法对昆虫激素进行了包覆，探讨了 GE 单凝聚与 GE、GA 复凝聚过程的规律，制备了 C12OH 微胶囊；运用气相色谱法和称量法测试 C12OH 微胶囊的载药量和包覆率，对两种方法进行了比较；使用粒度仪、光学显微镜、透射电镜等表征了微胶囊的微观结构；使用恒温、恒湿箱模拟昆虫激素在森林农田中的应用环境，研究了单复凝聚法微胶囊 C12OH 释放可控性的差异，探讨了交联剂、壁材浓度、芯壁比等包覆条件对复凝聚微胶囊中 C12OH 释放性能的影响，为进一步开展昆虫激素包覆奠定了基础[55,56]。本研究首先通过测定阿拉伯胶、明胶复凝聚过程的透光率、ζ电位，确定了阿拉伯胶-明胶的质量配比为 1 时可达最大复凝聚。在此基础上，制备了一系列不同交联剂戊二醛含量的复合微胶囊。研究结果表明，微胶囊壁材的交联度随交联剂用量的增加而明显上升，其对 C12OH 的包覆率经 1%戊二醛交联后即提高至未交联体系的约 3 倍。但进一步提高戊二醛的含量，虽然胶囊的交联度仍明显上升，但对 C12OH 的包覆率基本保持恒定。使用同样数量的甲醛可达到同样的交联效果，但对 C12OH 的包覆率有明显提高。在恒温、恒湿条件下，对各个胶囊的 C12OH 释放行为进行了表征，结果显示，交联胶囊可明显提高 C12OH 的恒速释放时间，交联度越高，恒速释放越稳定。本研究表明，通过本方法确实可以将昆虫激素包覆在聚合物颗粒中并达到可控释放的目的。

我们也使用乳液聚合法制备了载有 C12OH 的聚合物复合颗粒[57]。实验中以十二烷基硫酸钠为乳化剂，以苯乙烯、丙烯酸丁酯为主要单体，使用恒温、恒湿箱模拟环境条件（35℃，50%RH），并用气相色谱法和质量法表征载药粒子的缓释情况。实验表明，制备的聚合物十二醇复合颗粒的粒径在 90 nm 左右，随着 C12OH 与单体比例的增加，包覆率缓慢升高，但未包覆的 C12OH 增加，造成乳液粒径变大，胶粒分散度变宽，乳液黏度升高。加入交联剂后，包覆率几乎不变，聚合速率变快，并且在聚合过程中发现包覆率有先升高后降低的趋势。C12OH 释放实验表明，C12OH 的释放速率与其载药量和载药颗粒的交联程度显著相关，载药量越大，释放速率越快；交联程度越高，释放速率越慢。

我们在国内外首次提出使用高分子材料对昆虫激素进行包覆制备水分散体系，从而制备了一种新型水分散体系环保型灭虫剂。通过改变高分子胶囊制备过程中的实验条件，改变了载有昆虫激素高分子复合颗粒中的昆虫激素的释放行为，为进一步开展昆虫激素高分子复合体系新型灭虫剂的研究奠定了基础。

参 考 文 献

[1] 刘长令．农药，2003，42 (2)：42～44

[2] van Lenteren J C, Bale J S, Bigler F, Hokkanen H M T, Loomans A J M. Annual Review of Entomology, 2006, 51: 609～634
[3] Ward C R. New Mexico State University Cooperative Extension Service Guide H-152, 1998, 1～4
[4] van Lenteren J C. IOBC Internet Book of Biological Control, 2006, 3～5
[5] 孟宪佐. 昆虫知识, 2000, 37 (2): 75～84
[6] Henrick C A. Tetrahedron, 1977, 33 (15): 1845～1889
[7] 罗克斯坦 M. 昆虫生物化学. 1978. 李绍文, 王孟淑, 曾耀辉等译. 北京: 科学出版社, 1988. 243
[8] 张世彪. 生物学教学, 1994, (6): 1～4
[9] 杜家纬. 昆虫信息素及其应用. 北京: 中国林业出版社, 1988. 24～104
[10] Henrick C A. The Synthesis of Insect Sex Pheromones. New York: Pergamon Press, 1977
[11] 张岩, 刘敬泽. 生物学通报, 2003, 38 (12): 7～10
[12] Ben-Dov Y, Hodgson C J. Soft Scale Insects, Their Biology, Natural Enemies and Control. Amsterdam: Elsevier, 1997
[13] Gordon D, Zahavi T, Anshelevich L, Harel M, Ovadia S, Dunkelblum E, Harari A R. J Econ Entoml, 2005, 98 (1): 135～142
[14] Weissling T J, Knight A L. Entomol Exp Appl, 1995, 77: 271～275
[15] Knight A L, Hilton R, Light D M. Environ Entomol, 2005, 34 (3): 598～603
[16] Gries G J, Li J, Gries R M. Canadian Patent, 2041529, 1998
[17] Chandler J. Pesticide News, 2003, 59: 10～11
[18] Raty L, Drumont A, De Windt N. Forest Ecology and Management, 1995, 78: 191～205
[19] Braby Y M F. The Complete Field Guide to Butterflies of Australia. Collingwood, Victoria: CSIRO Publishing, 2004, 233～245
[20] Suckling D M, Gibb A R, Burnip G M, Snelling C, De Ruiter J, Langford G, El-Sayed A M. J Chem Ecol, 2005, 31 (2): 393～406
[21] Blumberg D. Biological Control, 1997, 8 (3): 225～236
[22] Ventura M U, Mello E P, Oliveira A R M. Neotropical Entomol, 2001, 30 (3): 361～364
[23] Flint H M, Doane C C. Radcliffe's IMP World Text Book. Twin Cities: University of Minisota, 1996
[24] Pfeiffer D G, Kaakeh W, Killian J C, Lachance M W, Kirsch P. Entomol Exp Appl, 1993, 67: 57～64
[25] Barnes M M, Millar J G, Kirsch P A, Hawks D C. J Econ Entomol, 1992, 85 (4): 1274～1277
[26] 李连昌, 韩桂彪, 李婕. 化学生态学, 1998, (2): 59～62
[27] 李文谷, 鄢一平, 葛世华. 植物保护, 1985, 12 (3): 145～149
[28] Johansson B G, Anderbrant O, Simandl J, Avtzis N D, Salvadori C, HedenstrÖm E, Edlund H, HÖgberg H E. J Chem Ecol, 2001, 27 (4): 733～745
[29] Byers J A. J Chem Ecol, 1988, 14 (1): 199～212
[30] Zada A, Dunkelblum E, Harel M, Assael F, Gross S, Mendel Z. J Econ Entomol, 2004, 97 (2): 361～368
[31] Östrand F, Anderbrant O, Jonsson P. Entomol Exp Appl, 2000, 95 (2): 119～128
[32] Knight A L, Light D M. Can Entomol, 2005, 137 (6): 739～747
[33] 刘学涌, 丁小斌, 郑朝晖, 彭宇行, 龙新平, 常昆, 王晓川, 陈新滋, 李蓓. 高分子学报, 2003,

(1)：104～108
[34] 周春华，刘威，张书香，李辉，褚国红．高分子学报，2005，(4)：606～610
[35] 焦玉彦，林世寅，张熙曾，国毅，徐杰，李璐，葛向南．中国药学杂志，1996，31 (1)：27～30
[36] 宋健，刁大杰，李光天，程侣柏．染料工业，1996，33 (1)：9～13
[37] Whitaker Sr，Douglas M. United States Patent，5051305，1991
[38] Buttery H J. Cosmetics and Toiletries Manufacture Worldwide，1999，247
[39] 王广远，罗明科．农药，1998，37 (11)：14～16
[40] Langer R，Peppas N A. AIChE J，2003，49 (12)：2990～3006
[41] 丘晓琳，李国明．天津化工，2004，18 (1)：20～24
[42] Yang Y，Kong X Z，Kan C Y，Sun C G. Polym Advan Technol，1999，10 (1～2)：54～59
[43] Kong X Z，Ruckenstein E. J Appl Polym Sci，1999，73 (11)：2235～2245
[44] 袁青，阚成友，刘伟良，孔祥正．应用化学，1998，15 (2)：103～105
[45] 查刘生．热响应性水凝胶纳米粒子和可生物降解聚合物纳米粒子的合成、表征及初步应用．复旦大学博士论文，2003
[46] Huang J B，Zhu B Y，Mao M，He P，Wang J，He X. Colloid Polym Sci，1999，277 (4)：354～360
[47] Yin X C，Stover H D H. Macromolecules，2003，36 (26)：9817～9822
[48] Kim B，Peppas N A. J Biomater Sci Polym Edn，2002，13 (11)：1271～1281
[49] Ashady R. Polym Engi Sci，1990，30 (15)：905～914
[50] Kaibara K，Okazaki T，Bohidar H B，Dubin P L. Biomacromolecules，2000，1 (1)：100～107
[51] Torres-Lugo M，Peppas N A. Macromolecules，1999，32 (20)：6646～6651
[52] Peters H J W，van Bommel E M G，Fokkens J G. Drug Development and Industrial Pharmacy，1992，18 (1)：123～134
[53] 李玉宝．纳米生物医药材料．北京：化工出版社，2004
[54] Muller R H，Mader K，Gohla S. Eur J Pharm Biopharm，2000，50 (1)：161～177
[55] Gu X L，Zhu X L，Zhang Z G，Kong X Z. Preprints Asia Polymer Symposium，2006，165～169
[56] 朱晓丽，顾相伶，张志国，孔祥正．高分子学报，2007，(5)：508～513
[57] Kong X Z，Zhao X Y，Zhu X L，Zhang Z G. Polymer Preprints，2007，48 (1)：390～391

高分子材料的无卤阻燃化

王玉忠　王德义　葛欣国

（四川大学化学学院　环境友好高分子材料教育部工程研究中心　成都　610064）

1. 引　　言

正如我们所熟知的那样，常用的合成高分子材料几乎都具有可燃性，这在一定程度上限制了其在某些方面的应用。特别是自美国“9.11”事件发生后，在全球范围内对材料应具有阻燃性的要求提到了一个更高的程度，一些欧美发达国家纷纷修订相关标准，增加了阻燃条款，使强制使用阻燃材料的领域扩展到更广的范围。因此，近年来高分子材料的阻燃研究引起了高分子学术界和工业界的广泛关注。

高分子材料的阻燃化的关键在于阻燃剂。卤素阻燃剂因其阻燃效率高且适应性广，成为高分子材料阻燃化的主流产品。但卤素阻燃剂在高温或燃烧时易生成大量的烟和有毒且具腐蚀性的气体，有的甚至会产生高浓度的二噁英和其他卤系有毒物质，造成“二次灾害”[1]。因此，欧盟颁令禁止使用某些含卤阻燃剂，这已波及我国的一些相关出口企业。无卤的阻燃高分子材料已成为市场急需和深受人们欢迎的产品，因此高分子材料的无卤阻燃化已成为发展的必然趋势，其将越来越多地替代现在广泛使用的含卤阻燃剂。

然而，令人遗憾的是，高分子材料的无卤阻燃化的进程很慢，与卤素阻燃体系不同，有效的无卤阻燃体系并不多见，而且其通用性很差。在解决高分子材料的无卤阻燃化方面有若干个技术难题至今没有得到很好的解决，成为不能获得高性能阻燃高分子材料的瓶颈。例如，对于通用高分子材料，阻燃化往往导致力学性能下降[2,3]，即“提高阻燃性与保持或提高力学性能相矛盾”；在很多情况下（例如，PE、PP、PS 等聚烯烃以及它们的高分子合金的阻燃），采用无卤阻燃剂取代含卤阻燃剂时，阻燃效率大幅度下降[4,5]，即“无卤化与阻燃的高效相矛盾”；对于许多可熔融成型加工的高分子材料（如 PET、PBT、PA 等及它们的高分子合金），一些阻燃效率高的无卤阻燃剂，如笔者课题组[6,7]报道的无卤阻燃剂聚苯基膦酸二苯砜酯（PSPPP）对 PET 或 PET 纤维具有良好的阻燃性能，其阻燃作用正是通过促进聚合物的降解而加速熔融滴落来带走热量和火种而起到阻燃作用，而熔融滴落有可能导致二次伤害（如烫伤）和灾害（滴落物引起电器短路或引燃其他物品等），是许多使用场所必须避免的，因此这就存在着“阻燃

与抗熔融滴落相矛盾”的问题。

因此，用无卤阻燃剂替代含卤阻燃剂仍然面临着多方面的挑战，这将是一个长期的任务，需要进行大量的基础研究和解决一些关键的科学与技术问题。本章将着重概述最近几年在高分子材料的无卤阻燃研究领域的几个重要方面的进展和发展趋势。

2. 如何提高无卤阻燃高分子材料体系的阻燃效率

为了提高无卤阻燃剂的阻燃效率，科学工作者们采用了许多技术，如纳米技术、催化技术、复配技术，以此来降低阻燃剂的添加量。

2.1 纳米技术

近些年来，层状硅酸盐（LS）、碳纳米管（CNT）、层状氧化石墨（LGO）、层状双氢氧化物（LDH）、倍半硅氧烷（POSS）及纳米碳纤维（CNF）等引起了人们的广泛关注。这些纳米粒子或单独或复合在一起用来制备阻燃聚合物纳米复合材料。关于聚合物纳米复合材料阻燃性能的研究表明，在锥形量热测试中，纳米粒子的加入能大大降低最大释热速率，改变炭层的结构，并能减少质量损失率[8~17]。在低的添加量（2%～5%，质量分数）时，纳米粒子的加入就能够不仅降低材料的燃烧性能，还能够同时提高聚合物的机械性能，并且不会增加一氧化碳或烟雾的生成量。例如，在 2002 年的 13 届 BBC 阻燃会议上，Beyer[18]首次提出将多壁碳纳米管（MWNT）作为聚合物的阻燃剂。在接下来的研究中发现[19]，多壁碳纳米管的引入不影响聚合物纳米复合材料的引燃时间（TTI）。当聚合物纳米复合材料中的无机纳米填料为 2%～5%时，MWNT 在降低材料 HRR 方面比层状硅酸盐（LS）更胜一筹。又如，倍半硅氧烷（POSS）作为一种有机/无机杂化材料加入到聚合物基体中，能在一定程度上改善材料的燃烧性能，包括热释放速率和氧指数，特别是对于热释放速率的峰值降低有着十分明显的作用[20]。

同时，达到纳米级分散的纳米粒子与其他传统阻燃剂一起使用，可以降低传统阻燃剂在聚合物产品中的添加量，并且能同时保持或提高材料的阻燃性能和机械性能。因此，对于从事材料阻燃性能研究开发的科学家来说，通过制备纳米复合材料来实现高分子材料的阻燃化已成为另外一条途径[21]。

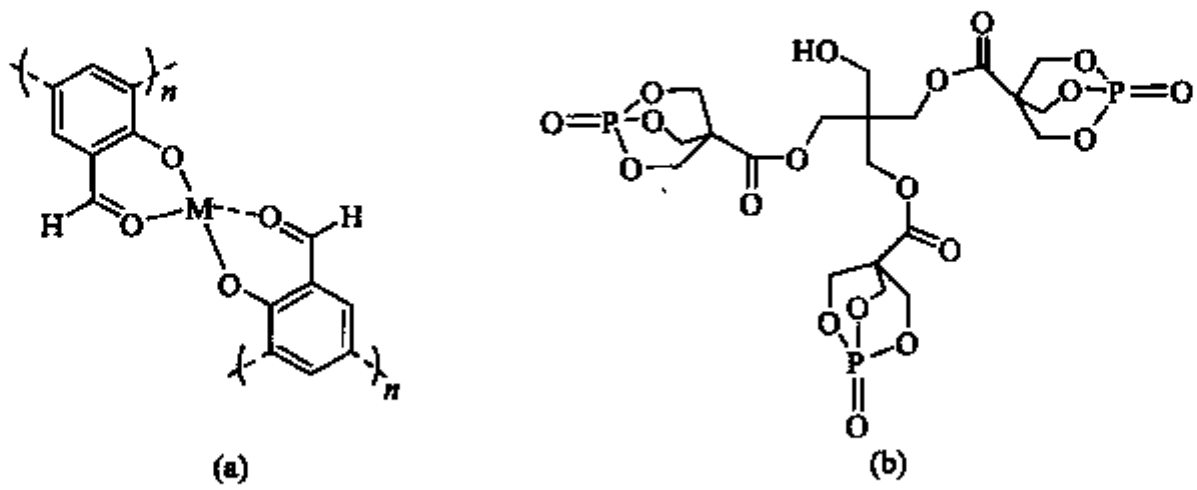
2.2 催化技术

近 10 多年来，无论是在含卤阻燃体系中还是在无卤阻燃体系中，催化技术日益引起了人们的广泛关注[22~25]。Lewin 和 Endo 详细研究了二价和多价金属化合物对膨胀体系阻燃性的催化作用。在聚磷酸铵（APP）和季戊四醇（PER）

按质量比为 2∶1、总添加量为 25%时，在阻燃聚丙烯的膨胀阻燃体系中添加了包括 Mg、Al、Ca、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Mo 和 Ba 的氧化物、乙酸盐、乙酰丙酮盐、硼酸盐和硫酸盐在内的一系列金属化合物。研究表明，添加 0.1%～0.5%（质量分数）的锰或锌化合物不仅能够提高膨胀体系的氧指数 7～9个单位，而且还能把垂直燃烧从 V-2 级提高到 V-0[26,27]。另外，有研究者用甲酸镍为催化剂来提高由 PP、APP 和 PER 构成的膨胀体系的阻燃性。在 0.1%～5%的添加范围内，氧指数先增大，后减小。甲酸镍的最佳添加量为 2%，这时复合材料的氧指数为 30[28]。当用镍（镍催化剂，以硅铝酸盐为载体，镍含量约为 66%）作为催化剂催化同一体系时，得到了相似的催化效果。当阻燃剂的用量控制在 20%、在最佳催化剂用量时，材料的氧指数由 26.3 增加到 33.4，垂直燃烧由 V-2 级提高为 V-0 级[29]。

研究者们合成了金属络合物和大分子络合物，并与无卤阻燃剂一起应用于提高某些高分子材料的阻燃性。笔者的课题组[30]研究了包括二价铜、二价钴、二价镍在内的低聚水杨醛（M-OSA）和乙酰丙酮（M-AcAc）络合物［图 1（a)］对一种新型膨胀型阻燃体系的阻燃性能的影响。这种新型的膨胀体系是由聚磷酸铵、磷酸的三聚氰胺盐和一种新型的成炭剂（CA）［图 1（b)］构成的，并把这种膨胀体系应用于阻燃低密度聚乙烯。当加入 1%CoOSA，29%的 CA、APP 和 MP 时，氧指数可以达到 29.8，垂直燃烧为 V-0 级；与成炭剂一起用于阻燃低密度聚乙烯时，金属络合物在催化成炭方面展现了优异的催化作用。与不添加金属络合物仅添加了 30%的 CA、APP 和 MP 的阻燃体系相比，氧指数增加了 3.5 个单位，垂直燃烧由 V-2 级提高到 V-0 级。金属络合物对膨胀阻燃低密度聚乙烯的催化效果可以由以下可能的机理来进行解释：金属离子加速了成炭剂和聚烯烃分子中形成的羟基的磷酸化，同时在此过程中伴随着金属离子的氧化。在低密度聚乙烯主链中，每 100 个碳原子大约含有两个短侧链，而这些短侧链产生于聚合时的分子内链转移，并且产生的主要是正丁基。低密度聚乙烯中的这些叔碳原子在金属络合物的催化下可以形成过氧化物。这些形成过氧化物的侧链可以从主链上脱落下来，而主链又可以与脱落下来的侧链交联，因此增加了成炭量。同时，也说明了交联增加了聚磷酸铵的稳定性，可以为磷酸化和成炭提供更多的磷。因此，增加了聚乙烯的熔体黏度，而这又可以降低内部的聚合物流向燃烧表面，同时也提高了炭层的保护作用[30]。

Shehata 等[31]合成了大分子金属络合物，并把其应用于阻燃聚丙烯中。该研究小组通过高岭土与制备的树脂离子络合物［图 2（a)］发生反应制备了改性高岭土。该研究表明，负载高岭土和改性高岭土的复合物的加入明显降低了聚丙烯的烟产生量。以 *N*-（4-甲基苯基）丙烯酰胺单体与 4，4′-二（丙烯酰胺基）二苯基亚砜交联合成了大分子钴络合物［图 2（b)］，并把其与氢氧化镁一起添加

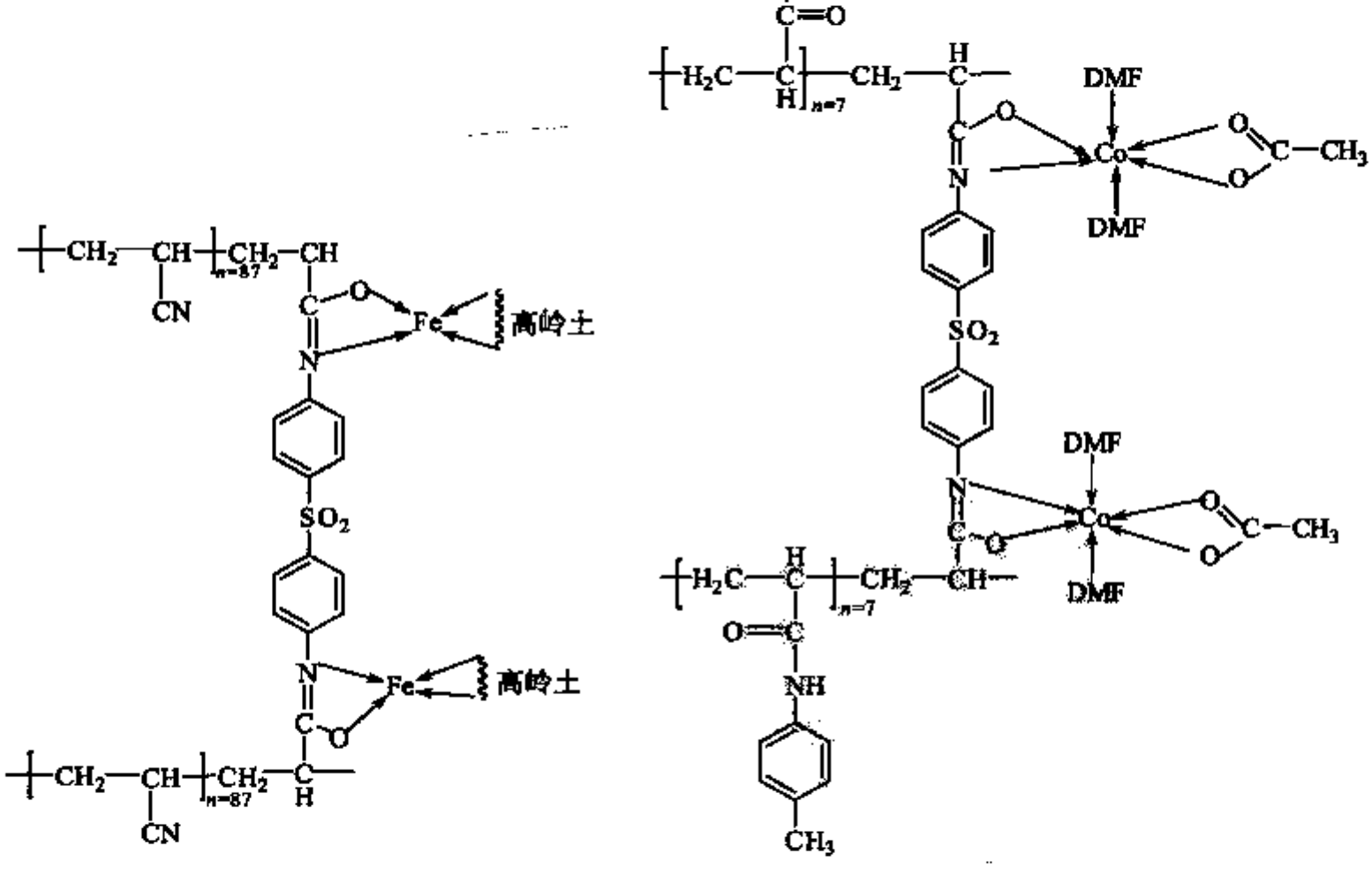


(a) (b)

图 1 水杨醛低聚物的金属络合物和成炭剂 CA 的结构

(a) 水杨醛低聚物的金属络合物；(b) 成碳剂 CA

到聚丙烯中；当 10%～20%的氢氧化镁被该络合物所取代时，在燃烧过程中，总热释放率、最大释热率及一氧化碳的释放量都有明显的降低[32]。Chantarasiri 等[33]研究了反应型金属络合物，他们合成了六齿席夫碱金属化合物并把其与二异氰酸酯共聚合成了含有金属的聚氨酯，该种聚氨酯的氧指数可以达到 36.4。



(a) (b)

图 2 大分子络合物的结构

(a) 高岭土/树脂-铁络合物；(b) 钴络合物

Nicolas 等[34]得到了另外一种有趣的结果，他们合成了偶氮烷烃，如偶氮环己烷［图 3（a)］和 4，4′-二（环已基偶氮环已基）甲烷［图 3（b)］，它们可以作为自由基的提供者，对于聚丙烯薄膜，在 0.25%～0.5%的低添加量的情况下，偶氮烷烃本身就可以展现出优异的阻燃性能和自熄性能，这是因为由二氮烯自由基提供者产生的烷基自由基终止了燃烧过程。

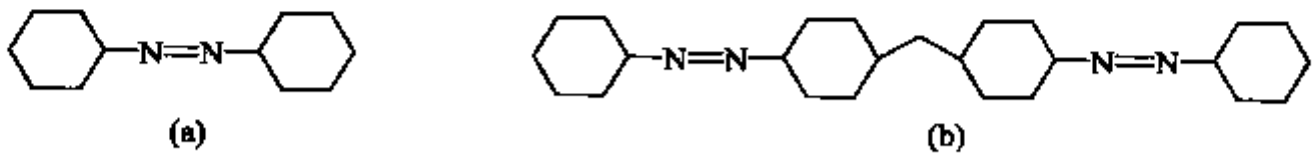


图 3 偶氮环己烷(a)和 4，4′-二(环己基偶氮环己基)甲烷(b)结构

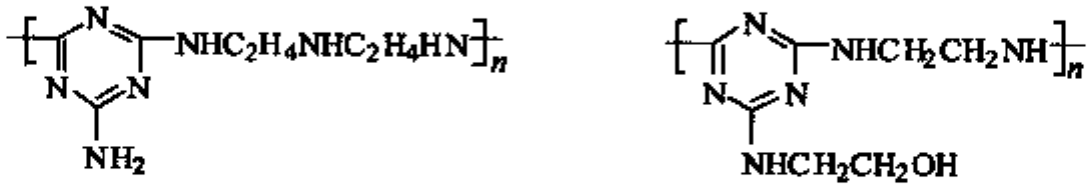
尽管对阻燃体系的催化研究依然处于初级阶段，但是研究者们已经选择了大量的包括金属氧化物、金属盐、金属络合物、大分子络合物、自由基提供者和纳米粒子在内的无机及有机化合物作为催化剂与传统阻燃剂一起或单独使用，并已经得到了许多令人满意的催化效果。这些发现为开发无卤阻燃体系开辟了一条新途径，特别是纳米技术与催化技术的结合可望取得更好的结果。相关的科学问题的解决将对理解其作用机理具有重要的意义。

3. 如何提高无卤阻燃高分子材料体系的耐熔滴性

前面已提到，严重的熔滴行为在火灾中是非常危险的，因为它会引起“二次火灾”和烫伤受灾者，造成更大的人员伤害及经济损失。同时，由于聚合物的阻燃化正是基于熔融滴落机理，因此同时赋予这类聚合物阻燃性和耐熔滴性是一个具有挑战性的工作，特别是一些易熔滴的聚合物，如 PET、PBT 等更是如此。

近年来，阻燃、耐熔滴问题已引起各国阻燃学者的重视。通常，解决这个问题的途径是：通过一定的方法，在聚合物受热或燃烧时，使其表面形成一个有效的炭层，同时也能快速地提高其熔体黏度。熔体黏度的提高可以阻碍聚合物的滴落，同时形成的有效炭层可以增强聚合物的阻燃性。

典型的例子，膨胀体系用于聚烯烃，如 PP、PE、EVA 等的阻燃。该体系包括：聚磷酸铵（酸源和气源)、季戊四醇（炭源）和一些协效剂。Atikler 等[35]报道以硬硼酸钙石作为协效剂与聚磷酸铵、季戊四醇一起用于阻燃聚丙烯。根据实验结果可知，在混合物中含聚磷酸铵 65%、季戊四醇 28%、硬硼酸钙石 7%时，LOI 和残炭分别可以达到 39.3%和 21.4%。胡小平、王玉忠等[36,37]合成了含三嗪环的聚合物（CA）能在膨胀阻燃剂中用作成炭剂和发泡剂，李斌[38]也合成了类似的化合物（CFA)，具体结构式如图 4 所示。



(a) (b)

图 4 三嗪聚合物结构

(a) 成炭剂 CA；(b) 成炭剂 CFA

这些膨胀阻燃剂在适当的比例时，用在 PP 和 PE 上均表现出很好的阻燃性和耐熔滴性。也有一些关于阻燃、耐熔滴聚酯的研究，如笔者的课题组[39]报道了通过对苯二甲酸（TPA）、乙二醇（EG）、9，10-二氢-9-氧杂-10-磷酰杂菲-丁二酸（DDP）以及有机蒙脱土（O-MMT）制备一种新型阻燃共聚酯/有机蒙脱土纳米复合材料（PDMN）。研究表明，O-MMT 能够起到催化成炭的作用，这也是复合材料阻燃性高的原因。同时，蒙脱土的层状结构可以阻碍熔体流动，在燃烧测试中也只观察到轻微的熔滴现象。我们还报道了通过原位聚合制备含磷共聚酯/硫酸钡纳米复合材料[40]。实验结果表明，纳米复合材料的氧指数随纳米硫酸钡的添加量的增加而降低，但是在垂直燃烧测试中发现耐熔滴性能有很大提高。通过锥形量热测试发现，纳米硫酸钡的加入能显著降低热释放速率和燃烧热释放量。

我们合成了一种新型膨胀阻燃剂，聚［2，2-二甲基丙烯季戊四醇双螺环二磷酸酯，DPSPB，图 5（a）］[41]。它与 PDMN 共混得到的聚酯表现出非常好的阻燃性和耐熔滴性，阻燃材料的氧指数和垂直燃烧测试数据列于表 1 中。从表 1 中的数据可以看到，加入 DPSPB 后耐熔滴性提高很显著；当 DPSPB 的含量超过 5%（质量分数）时就可以达到基本不熔滴，当 DPSPB 的含量为 10%（质量分数）时，氧指数为 29.0，并且垂直燃烧可以达到 V-0 级。

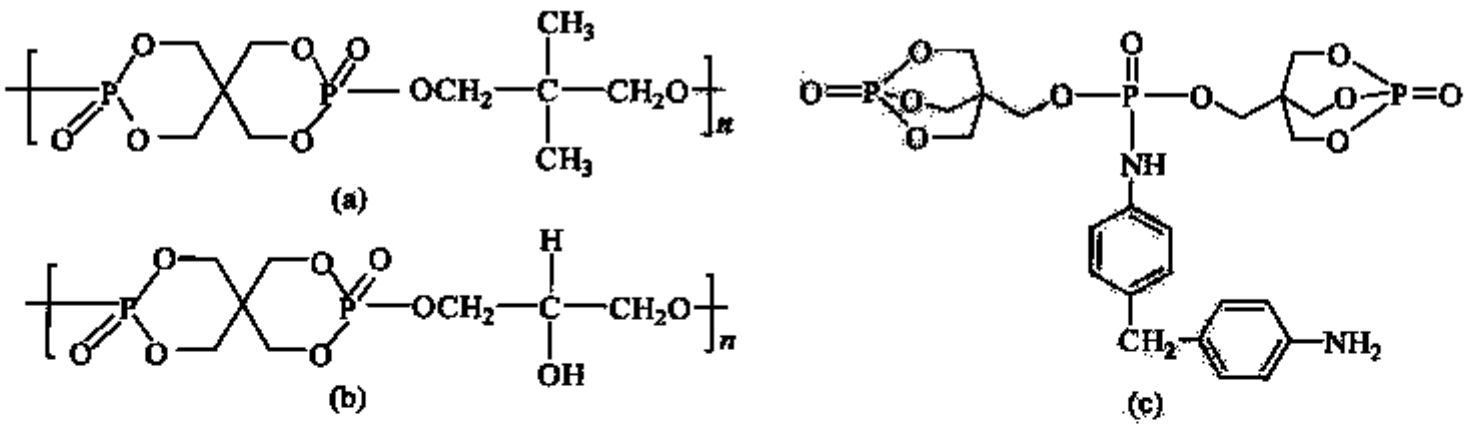


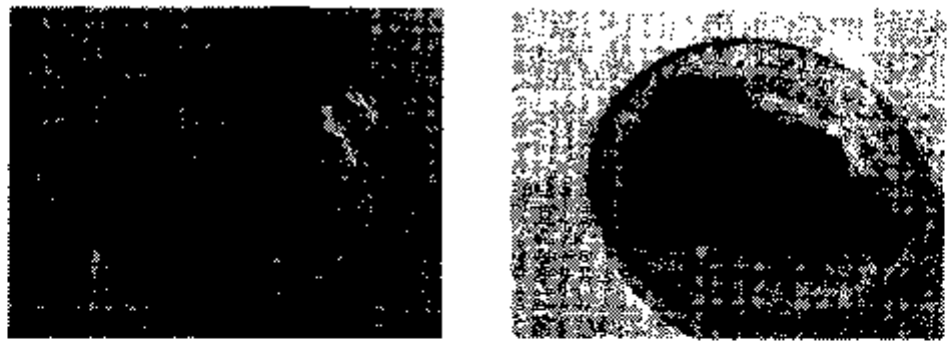
图 5 螺环和笼状双环化合物结构式

(a) DPSPB；(b) PPPBP；(c) P-N IFR

表 1 氧指数和垂直燃烧测试结果

样品	质量分数/%			LOI	UL-94	熔滴情况
	DDP	MMT	DPSPB			
PET	0	0	0	21.2	—	熔滴严重
PDMN	0.5	1	0	32.0	V-2	熔滴缓慢
PDMN/DPSPB	0.5	1	5	28.8	V-2	轻度熔滴
PDMN/DPSPB	0.5	1	10	29.0	V-0	几乎不熔滴

图 6 清楚地表明了 DPSPB 对耐熔滴的贡献。聚酯燃烧后的残留物几乎都是熔融物，在 PDMN 的残留物中有一些炭，但在 PDMN/DPSPB 的残留物中几乎都是炭而不是熔融物，由此可以看出熔滴性得到很大改善。



(a) (b)

图 6 共聚酯燃烧后的残留物

(a) 普通纳米复合材料；(b) 含 PDMN/DPSPB 的新型纳米复合材料

另外，本课题组合成了类似结构的膨胀阻燃剂聚（2-羟基丙烯季戊四醇双螺环磷酸酯，PPPBP），其结构式如图 5(b)所示[42]，并将其作为耐熔滴阻燃剂用在涤纶织物上。研究结果表明，该阻燃剂除了能增强涤纶织物的阻燃性能外还能提高耐熔滴性。经阻燃剂处理过的织物的残炭红外光谱和扫描电镜照片揭示 PPPBP 在降解过程中生成的炭的结构与后处理过的涤纶布阻燃性和抗耐熔滴性的提高有直接关系。

同时，笼状双环磷酸酯（PEPA）和 4，4′-二氨基二苯砜经过两步反应制备了磷-氮型膨胀阻燃剂［P-N IFR，图 5（c)］[43]。将 P-N 添加到聚对苯二甲酸丁二醇酯中，得到了无卤阻燃聚酯。研究结果表明，P-N IFR 比其他磷-氮型阻燃剂能更有效地提高阻燃性能和热稳定性。此外，与聚氨酯一同使用时，在燃烧中 P-N IFR 还是非常好的成炭剂。当阻燃 PBT 中含聚氨酯 10%、P-N IFR 20%时就具有非常优异的耐熔滴性。Balabanovich 等[44]报道了一种自熄型配方（V-0 级），在添加 15%（质量分数）APP 和 10%（质量分数）OP 时不产生熔滴。其阻燃作用可能主要归功于固相机理。OP-APP 能引起氨解作用，在固相中形成高沸点的芳香腈、磷酸酯和聚磷酸。尽管阻燃学者在聚合物阻燃、耐熔滴方面取得

了一些非常好的成果，但是在这一领域还需要更多地关注其机理及分子结构或分子设计对性能的影响的研究。

4. 如何提高无卤阻燃高分子材料体系的力学性能

添加型阻燃剂可以通过物理加工等方式引入到被阻燃聚合物当中，因此其在用于商业化聚合物阻燃改性时，具有方便、经济的特点。然而，小分子添加型阻燃剂也有许多缺点。例如，其与聚合物的相容性较差，直接影响了材料的力学性能；另外，在使用过程中会向制品表面迁移，发生“起霜”现象，导致阻燃性和力学性能及其他物理性能下降，从而限制了大多数商业化小分子添加型阻燃剂的广泛应用[45]。为了解决上述问题，人们合成了大量的新型无卤阻燃剂，并在聚合物阻燃改性中引入了一些新技术，诸如前面提到的纳米技术、催化阻燃等，极大地促进了聚合物阻燃科学的发展。

4.1 包覆及微胶囊化表面改性

微胶囊技术是指利用成膜材料，如高分子材料及无机材料，将细小物质包覆成微小颗粒的技术。成膜材料在被包覆物质的表面形成稳定的外壁，组成核壳结构，阻止了被包覆物质与外界环境的接触，从而起到提高其水解稳定性等的作用[46]。除了传统的对填料进行表面处理的方法，如使用低相对分子质量的偶联剂和表面活性剂，或者添加大分子增容剂外[47]，微胶囊技术已经成为降低填充粒子表面能的有效替代方法。对阻燃剂进行微胶囊化改性不仅能够提高阻燃剂的热稳定性，降低阻燃剂的水溶性，还可以增强阻燃剂和聚合物基体的界面相互作用，增加阻燃剂与高分子材料的相容性，因而可以起到提高复合材料的力学性能和改善加工性能的作用。

作为应用最为广泛的无机阻燃剂之一，氢氧化镁 [$Mg(OH)_2$]具有高分解温度和高抑烟性，它广泛应用于与热塑性塑料的无卤阻燃化改性。然而，$Mg(OH)_2$也存在一些缺点，由于其阻燃效率较低，要满足实用的阻燃要求，$Mg(OH)_2$的添加量一般都很大 [往往大于 60%（质量分数)]。这就使得被阻燃材料的力学性能和其他物理性能大大降低，如降低材料的断裂伸长率、冲击强度，增加高分子复合材料的熔体黏度等[48]。Liauw 等[49]研究了硅烷类表面改性剂对聚丙烯/氢氧化镁复合材料力学性能的影响，即先将 $Mg(OH)_2$用乙烯基三乙氧基硅烷（VS）和过氧化二异丙苯（DCP）进行表面改性，然后与增韧聚丙烯进行熔融共混制备出 PP/$Mg(OH)_2$复合材料。研究表明，VS 和 DCP 的共同作用实现了基体弹性体相对于 $Mg(OH)_2$粒子的表面包覆，因而在 $Mg(OH)_2$的加入量为 65%（质量分数）时，材料的强度和韧性达到了很好的平衡，极大地

提高了高填充量增韧聚丙烯的力学性能。Chang 等[50]在高速混合机中将苯乙烯在 $Mg(OH)_2$表面原位聚合，制备了聚苯乙烯（PS）包覆的 $Mg(OH)_2$，并研究了 PS 包覆 $Mg(OH)_2$对高抗冲 PS 性能的影响。研究发现，与含有未做改性处理的 $Mg(OH)_2$的复合材料相比，含有 PS 包覆 $Mg(OH)_2$的复合材料在流变性能和阻燃性能方面都有了很大的提高。这是由于用 PS 对 $Mg(OH)_2$进行包覆后，PS 包覆 $Mg(OH)_2$与 PS 基体之间的界面相互作用增强，阻燃剂$Mg(OH)_2$在聚合物基体中的分散性能得到了很好的改善[50]。

由于红磷（RP）具有价廉、低烟、低毒和高磷含量等优点，其已经成为添加型无卤阻燃剂中应用较为广泛的品种之一，广泛应用于热塑性塑料，如聚酰胺、聚酯和聚烯烃等的阻燃。此外，其作为阻燃剂使用时也有一些缺点，最主要的缺点就是 RP 的热稳定性较差，与合成树脂的相容性不好。这也降低了 RP 的阻燃效率并限制了它的应用。为了克服 RP 的上述缺陷，人们进行了大量用热固性树脂或金属氧化物对 RP 进行包覆改性的研究[51~54]。Wu 等[52]用三聚氰胺-甲醛树脂包覆层经过两步包覆处理制备了微胶囊化红磷（MRP）。微胶囊化改性可以显著提高 RP 的热稳定性，提高燃点，降低其吸湿性。将该 MRP 与其他传统的无卤阻燃剂配合使用，用于线性低密度聚乙烯（LLDPE）和聚丙烯的阻燃。研究表明，MRP 是无卤阻燃聚烯烃体系的有效的添加型阻燃剂。当阻燃剂的总添加量控制在 25%（质量分数）时，用部分 MRP 取代 NP28（磷-氮复合型阻燃剂），随着阻燃剂中 MRP 比例的提高，PP 的极限氧指数由 30.5 提高到了 36.0。Liu 和 Wang[53]用三聚氰胺氰尿酸盐（MCA）对红磷进行了微胶囊化改性，其中 MCA 同时起到固体润滑剂和含氮阻燃剂的双重作用。该研究工作制备 MRP 利用了 MCA 自组装过程中的“自增厚”作用，克服了传统微胶囊化改性中的一些缺点。由于包覆层为含氮阻燃剂，与 RP 产生磷-氮协效作用，进一步提高了 RP 的阻燃效率。该 MCA 包覆 RP 用于尼龙 6（PA6）的阻燃，由于所制备的 MRP 与 PA6 具有较好的相容性，因而所得到的阻燃 PA6 具有很好的阻燃成炭效果，同时其力学性能也较为理想。将 MCA 包覆 RP 用于玻璃纤维（GF）增强尼龙 66（PA66）的阻燃，同样获得了很好的阻燃效果和力学性能[54]。

为了解决磷酸盐类阻燃剂在使用过程中向材料表面迁移、易发生“起霜”现象的问题，以及提高磷酸盐类阻燃剂的耐水性，人们对该类阻燃剂也进行了微胶囊化改性研究。Saihi 等[55,56]分别采用聚氨酯-脲膜、明胶-聚脲和聚乙烯醇-聚氨酯壳层材料对磷酸氢二铵（DAHP）进行了微胶囊化处理，并采用了凝聚技术和界面聚合技术。DAHP 微胶囊表现为典型的膨胀阻燃体系。采用聚醚-聚氨酯和聚酯-聚氨酯为壳层材料的 DAHP 微胶囊对棉织物具有很好的阻燃效果[57]。Liu 等还进行了采用聚氨酯包覆小分子成炭剂 PER 的研究[58]。对 PER 进行包覆后，可有效地避免在与 PP 共混加工时在高温条件下 PER 与磷酸蜜胺盐的反应，同

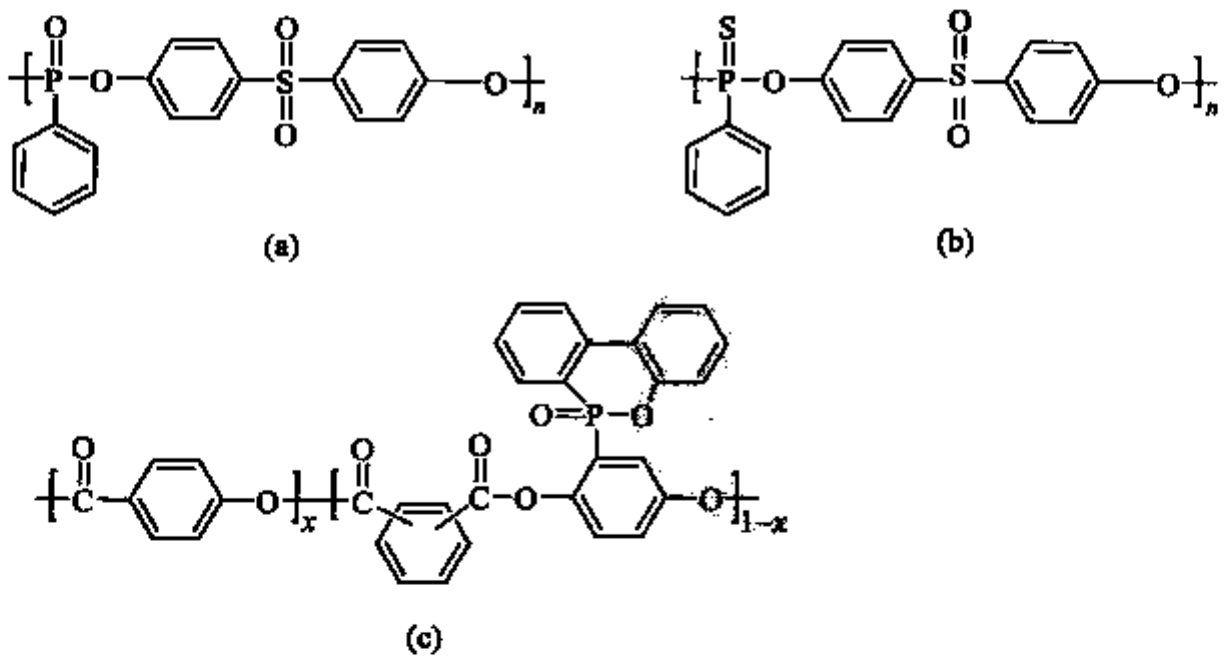
时还可以阻止 PER 在材料表面“析出”。包覆 PER 比没有进行表面处理的 PER 对 PP 有更好的成炭效果和更佳的阻燃性。在阻燃剂添加量为 25%（质量分数）时，1.6 mm 的样品可以达到 UL-94 V-0 级。

通常，选择聚合物壳层材料的原则是其具有成炭作用，或者与被包覆阻燃剂组成膨胀阻燃体系。常用的聚合物壳层材料有聚碳酸酯、可溶性酚醛树脂、三聚氰胺-甲醛树脂、酚醛环氧树脂和聚氨酯，它们在聚合物材料燃烧过程中能够在固相促进生成致密的炭层。生成的致密炭层起到屏障的作用，减缓了固相与气相之间的质量传递，从而阻止了内部聚合物材料的进一步燃烧。因此，包覆和微胶囊化表面改性是解决阻燃效率与材料力学性能相矛盾的有效途径。此外，被包覆细小物质除了单一阻燃剂品种外，多品种共同包覆或加入微量具有催化作用的协效剂可能成为今后包覆和微胶囊化表面改性的发展方向之一。

4.2 高分子添加型无卤阻燃剂和本体阻燃聚合物

为了克服小分子添加型阻燃剂存在的一些缺点，人们合成了大量的高分子添加型无卤阻燃剂，并对它们的阻燃性能进行了广泛的应用研究。与小分子添加型阻燃剂相比，高分子添加型无卤阻燃剂与聚合物基体具有更好的相容性、可混合性，并具有保持材料力学性能的潜在优势。

聚苯基膦酸二苯砜酯（PSPPP）[图 7(a)] 是一种分子主链中同时具有磷、硫两种阻燃元素的高分子添加型无卤阻燃剂。PSPPP 用于聚酯的阻燃改性已经实现了商业化，由 PSPPP 阻燃的聚酯纤维也由日本东洋纺商业化，其商品名为 HEIM[59,60]。



(a) (b) (c)

图 7 添加型含磷阻燃剂

(a) PSPPP; (b) PSTPP; (c) TLCP

早期的日本专利报道了 PSPPP 的熔融缩聚合成方法，但是所得到的相对分子质量最高只有 7400，聚合度低于 20，并且产物需要经过后处理才能应用于聚酯纤维的阻燃。这不仅由于后处理工序会显著增加产品的成本，而且相对分子质量不高会影响阻燃效果的耐久性，甚至还会影响聚酯的热氧化行为。为了克服熔融缩聚方法得不到高相对分子质量 PSPPP 的缺点，Kim[61] 和 Masai[62] 分别研究了苯膦酰二氯（PPD）和双酚 S（SDP）在不同溶液中的低温和高温聚合反应。然而，从经济及环境的角度考虑，由于溶液缩聚法增加了产物的分离提纯及溶剂回收等工序，不仅成本高于熔融缩聚法，而且由于使用大量的有机溶剂，为生态环境带来了更大的负担。为了解决上述研究中存在的问题，王玉忠[59] 改进了熔融缩聚工艺，使 PSPPP 的聚合度超过了 30，数均相对分子质量最高达到了 1.01 万，并且不经过后处理工序即可直接用于聚酯的纺丝。同时，对 PSPPP 的各种特性进行了系统的研究。当 PSPPP 的用量达到 4%（质量分数）时，阻燃聚对苯二甲酸乙二酯（PET）纤维的极限氧指数可达到 28，并且具有较好的力学性能。

PSPPP 与其他协效添加剂的复配也分别由 Wang 和 Balabanovich 进行了研究。二苯基磺酸钾（SSK）、聚苯醚（PPO）、磷酸三苯酯（TPP）或 OP 与 PSPPP 复合使用时具有协同作用[63,64]。用于聚碳酸酯的阻燃，当使用质量分数为 0.5%（质量分数）的 SSK 和 4.5%（质量分数）的 PSPPP 时可以达到 UL-94，V-0 级；与只添加 0.5%（质量分数）的 SSK 的样品相比，极限氧指数由 31.9 升高到了 36.8。Wang 等还通过熔融缩聚法制备了与 PSPPP 结构相似的聚硫代苯基膦酸二苯砜酯（PSTPP）[图 7(b)]。PSTPP 被用于 PET 的阻燃，当含磷量达到 2.5%（质量分数）时，阻燃 PET 可以达到 UL-94，V-0 级，极限氧指数为 29[65,66]。Braun 等还合成了含磷聚醚砜，并用于环氧树脂的阻燃，使用量为 20%（质量分数）时，极限氧指数由 21.9 升高到 27.4[67]。

由于全芳香热致液晶聚酯具有优异的力学性能、热稳定性、耐化学性和低熔体黏度，因而近年来受到了人们极大的关注。然而，由于高芳环含量，这类聚合物的熔点都很高，接近分解温度，因而不利于加工成型。Wang 等[68,69] 用 2-(6*H*-二苯并〈*c*，*e*〉〈1，2〉氧杂-6-磷酰杂-6-苯基)-1,4-对苯二酚的二乙酸酯（DOPO-AHQ）、乙酰氧基对羟基苯甲酸（P-AHB）、对苯二甲酸（TPA）、间苯二甲酸为反应单体，采用熔融酯交换的方法，合成了一系列既具有液晶性又具有较低流动温度的热致性液晶共聚酯（TLCP）[图 7(c)]。由于受主链的刚性和大的侧基含磷基团的影响，液晶共聚酯的玻璃化转变温度较高，为 183～192℃。由 DSC 曲线测得样品 P-20 和 P-25（数字代表共聚酯中含磷单体的摩尔百分数）的熔点分别为 290℃和 287℃。由热台偏光显微镜观测到液晶共聚酯的初始流动温度为 271～290℃。TLCP 在 640℃时的残炭为 41%～52%（质量分数），这表明含磷单体的引入赋予 TLCP 很好的阻燃性[68,69]。所合成的含磷热致性液晶共聚酯的极限氧指数高达 70，可用于

制备原位增强 PET 复合材料，同时赋予 PET 良好的力学性能和阻燃性能，而且熔滴也得到了改善[70,71]。这为聚合物的阻燃化设计提供了一条新思路，可用于同时改善聚合物的阻燃性能、力学性能和熔滴性能。

Iji 等[72]制备了含氮高分子添加型无卤阻燃剂，苯胍胺改性苯酚联苯型树脂（BG 改性 PB 树脂）[图 8（a）]，并作为添加型阻燃剂用于阻燃苯酚联苯型环氧树脂（PB 型环氧树脂）。加入 BG 改性 PB 树脂后，PB 型环氧树脂的阻燃性能、热性能以及玻璃化转变温度均得到了提高，而其力学性能基本不受影响。

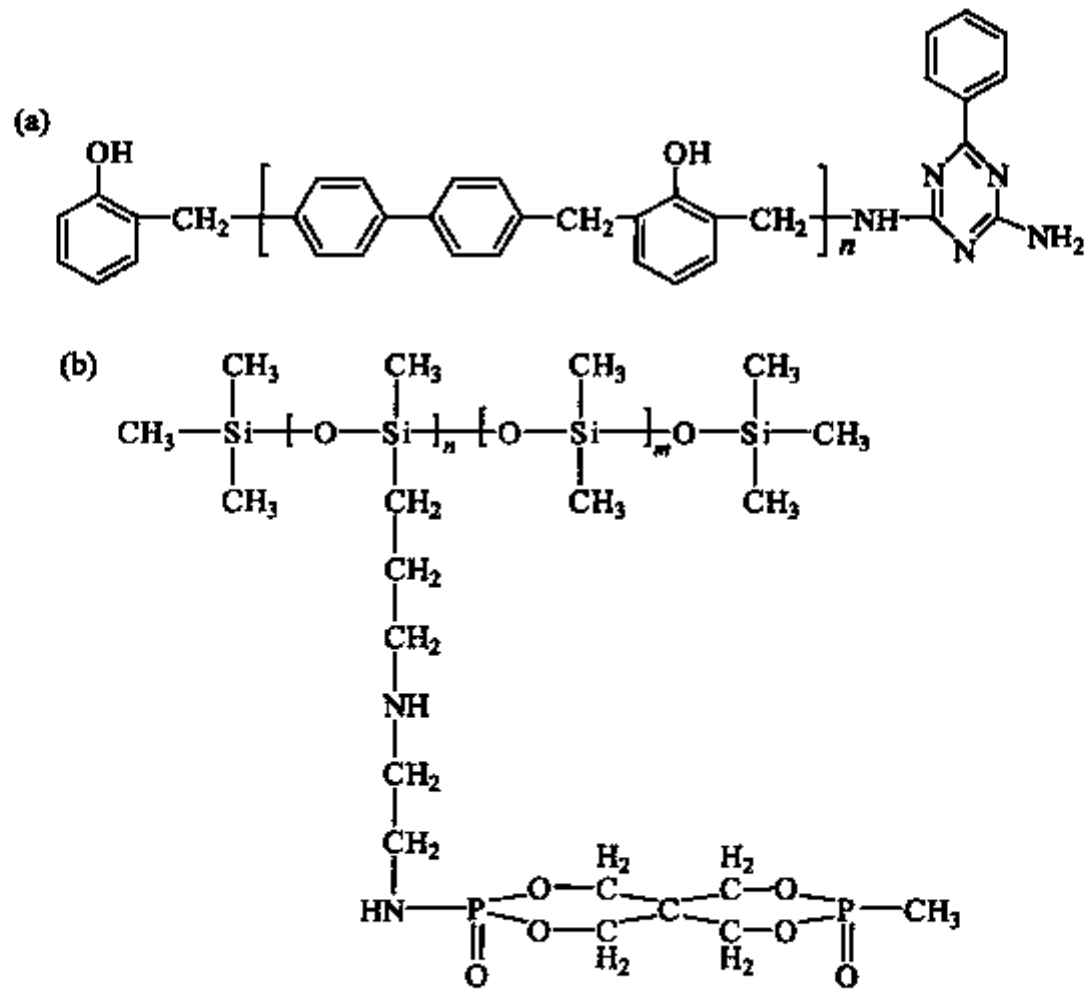


图 8　含氮添加型阻燃剂

（a）BG 改性的 PB 树脂；（b）PSiNII

Liu 等[73]通过纳米氧化硅与单缩水甘油醚封端的聚二甲基硅氧烷反应，制备了具有纳米氧化硅粒子核的聚二甲基硅氧烷（PDMS）星形聚合物。该星形聚合物具有很高的氧化硅含量，有可能用作聚合物的无卤阻燃剂。

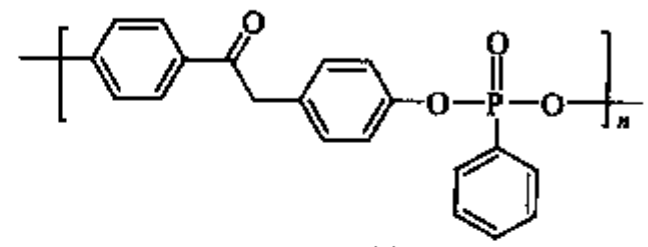
Li 等[74]制备了一种高分子添加型膨胀阻燃剂 PSiNII [图 8（b)]，PSiNII 分子中同时含有硅、磷和氮三种阻燃元素。该阻燃剂用于 PP 的阻燃，使用量为 20%（质量分数）时，极限氧指数由 17.4 升高到 29.5。当 PSiNII 的使用量保持在 15%～25%（质量分数）之间时，可以保持材料较好的力学性能。这表明该高分子添加型膨胀阻燃剂能够在赋予材料阻燃性能的同时使材料的力学性能保持良好[74,75]。

近来，由于本体阻燃聚合物具有永久的阻燃性能和优异的力学性能，设计合

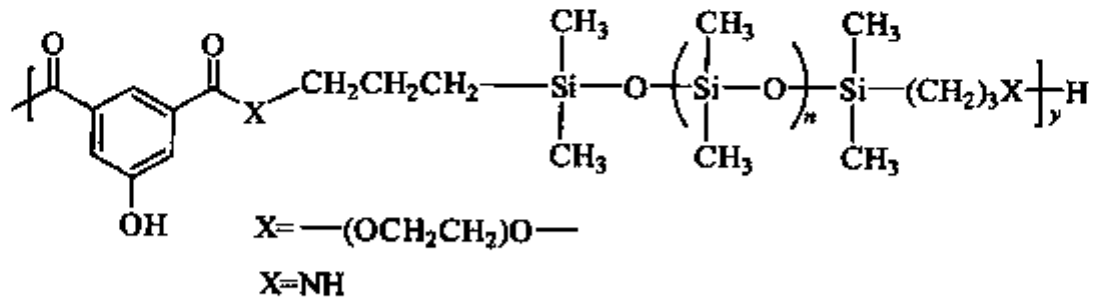
成新型无卤本体阻燃聚合物逐渐成为聚合物阻燃研究的一个热点。

Ranganathan 等[75]最近合成了一种本体阻燃聚膦酸酯。在合成过程中采用界面聚合技术，以苯膦酰二氯和 4，4′-双羟基脱氧安息香（BHDB）为单体，二氯甲烷为有机相，苄基三甲基氯化膦作为相转移催化剂。所制备的 BHDB 基聚膦酸酯［图 9（a)］数均相对分子质量都在 2 万以上，并具有很好的阻燃性和溶液加工性。

无机/有机聚合物将无机材料和有机材料的优异特性结合在一起，具有很好的弹性并能够在较宽的温度范围内保持很好的力学性能。Kumar 等[77]通过生物催化技术合成了一系列高阻燃性硅基无机/有机聚合物，包括硅基芳香族聚酯和聚酰胺［图 9（b)］、硅基脂肪族聚酰胺［图 9（c)］。所合成的无机/有机聚合物都具有优异的阻燃性能。此外，Liu 等[78]还合成了一系列含磷聚芳氧基二苯基硅烷，该类聚合物分子链中同时含有磷和硅两种阻燃元素，具有很好的阻燃性，极限氧指数可高达 59。



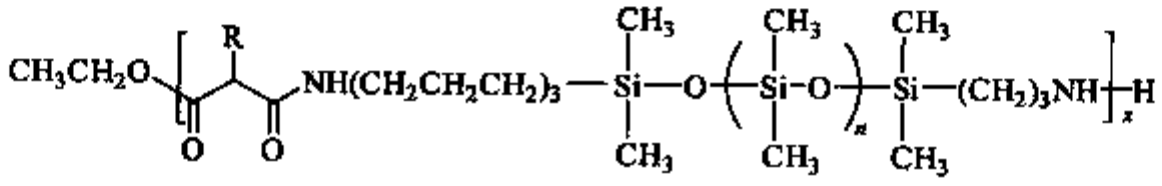
(a)



X=—(OCH$_2$CH$_2$)O—

X=NH

(b)



R=H

R=NHCOCH$_3$

R=NHCOCH$_2$CH$_3$

(c)

图 9　本质阻燃聚合物

（a）BHDB 基聚膦酸酯；（b）硅基芳香族聚酯和聚酰胺；（c）硅基脂肪族聚酰胺

4.3　反应型无卤阻燃剂和通过共聚改性的聚合物

反应改性的主要优势是：通过反应改性聚合物可以使其物理化学性能与原聚

合物类似[79]。通过化学反应将含磷单体引入到聚合物链中是阻燃聚酯最有效的方法之一。含阻燃单体 2-羧乙基苯基次膦酸（CEPP）、2-羧乙基甲基次膦酸（CEMP）或其酸酐［图 10（a）和（b）］3%～8%（质量分数）的共聚酯表现出非常优异的阻燃性能。含磷阻燃聚酯纤维已经商品化，如 Trevira CS®[59,80]。1978 年，Birum 和 Jansen 的一个专利中描述了 CEPP 的合成[81]，直到今天仍有大量的专利在改进 CEPP 的合成[82,83]。Asrar 等研究了对苯二甲酸乙二醇酯与 CEPP 的共聚，发现 CEPP 可以与对苯二甲酸、乙二醇通过合成 PET 的传统方法进行熔融缩聚[84]。

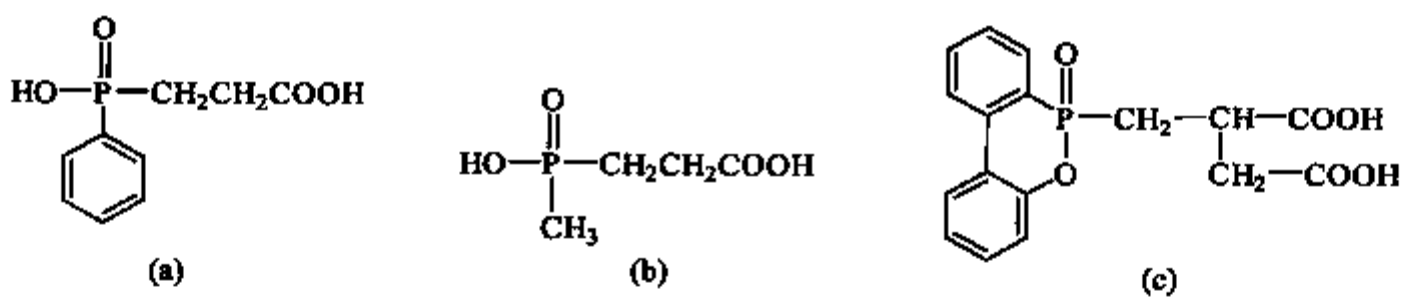


图 10 CEPP（a）、CEMP（b）和 DDP（c）的结构式

另一个在聚酯中商品化使用的含磷反应型单体是 DDP[图 10(c)]。Toyobo 公司已将该聚酯纤维商品化，商品名为 HEIM®[85]。Chang 等[86]在反应釜中用 DDP、对苯二甲酸、乙二醇合成了侧链含磷共聚酯，在含磷量为 0.7%（质量分数）时，氧指数可以达到 33.3，并且含磷单体的加入对共聚酯的力学性能影响不大。这些含磷共聚酯的流变行为与 PET 相似。通过对比 PET、侧链含磷共聚酯（含 DDP 单元）以及主链含磷共聚酯（含 CEPP 单元）的热降解行为发现，在空气氛中，含磷基团的出现会降低共聚酯的降解活化能，并且磷在侧链上的活化能要比在主链上的要低[87]。

Dopotriol 是一种以 9，10-二氢-9-氧杂-10-磷酰杂菲（DOPO）为基础的三官能团含磷固化剂［图 11（a）］，被用来固化双酚 A 型环氧树脂（DEEBA）。固化环氧树脂的玻璃化转变温度随磷含量的增加而提高，当磷含量为 1.78%（质量分数）时可以达到 V-0 级[88]。另一个含缩水甘油基含磷单体，异丁基二羟丙基氧化磷二缩水甘油酯［IHPOGly，图 11（b)］，与 DEEBA 反应得到的环氧树脂在 IHPOGly/ DEEBA 为 1.25/8.75 时氧指数为 28，垂直燃烧可以达到 V-0级[89]。

用双酚 A 环氧树脂、含氮单体六甲氧基甲基三聚氰胺（HMMM）及 2%（质量分数）的偶联剂（3-缩水甘油基丙基-三甲基硅氧烷，GPTMS）直接固化得到了环氧/氨基混合树脂，其在高性能电子产品领域可能有潜在的应用价值。制备的树脂易混合，具有高透明性，其氧指数随 HMMM 的含量的增加而提高，当 HMMM 添加量为 40%时，氧指数为 32.5[90]。

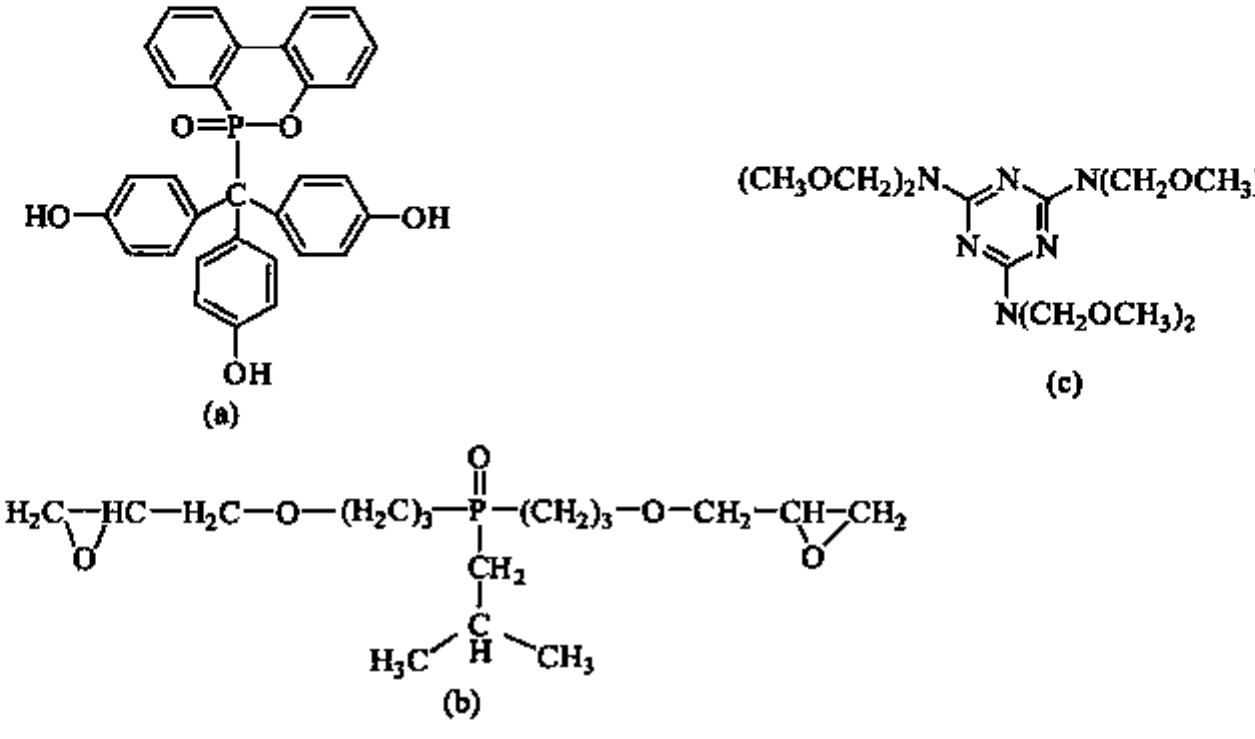
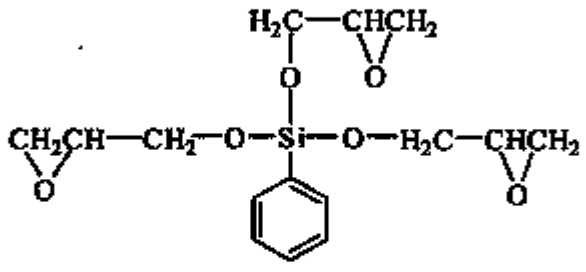


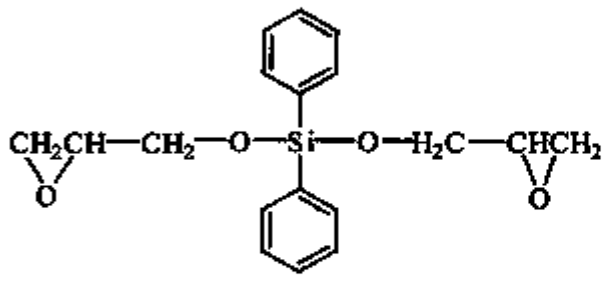
图 11 dopotriol (a)、IHPOGly (b) 及 HMMM (c) 的结构式

最近，含硅单体作为反应型无卤阻燃剂吸引了更多人的注意，特别是低聚硅氧烷（POSS）的应用，因为它能显著增强力学性能[91,92]。含硅阻燃环氧树脂已通过含硅环氧化合物、含硅缩水甘油基单体或含硅预聚物成功制得，如三缩水甘油苯基硅氧烷（TGPS）、二缩水甘油基二苯基硅氧烷（DGDPS）、1，4-二缩水甘油基二甲硅烷基苯（BGDMSB）、二缩水甘油基甲基苯基硅氧烷（DGMPS）、含硅环氧预聚物（EpSi）（见图 12）。制备的环氧树脂有比较高的氧指数，当用 BGDMSB 改性的环氧树脂含硅为 12.8%（质量分数）时，氧指数为 33.5，用 DGMPS 改性的环氧树脂含硅为 8%（质量分数）时，氧指数由 24 上升至 36[93,94]。

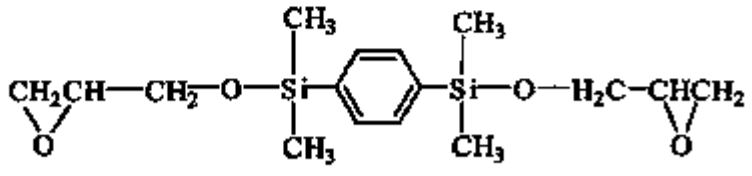
硼酸酯是一类有效的阻燃剂，因为它们在热降解时可以在聚合物表面形成难以渗透的玻璃体。通过化学修饰引入含硼单体可以显著提高阻燃性能。用二（苯并-1，3，2-二氧杂硼烷基）氧化物和二（4，4，5，5-四甲基-1，3，2-二氧杂硼烷基）氧化物（图 13）改性商品化的酚醛树脂可以制备含硼酚醛树脂。儿茶酚衍生物树脂的氧指数随硼含量的增加而提高，酚醛用二（苯并-1，3，2-二氧杂硼烷基）氧化物改性后在硼含量为 3.8%（质量分数）时，氧指数由 24.6 增加到 38.2[95,96]。用二（苯并-1，3，2-二氧杂硼烷基）氧化物或二（4，4，5，5-四甲基-1，3，2-二氧杂硼烷基）氧化物与酚醛环氧树脂制得了含硼酚醛环氧树脂。用二（苯并-1，3，2-二氧杂硼烷基）氧化物改性的含硼酚醛环氧树脂的氧指数随硼含量的增加而提高[97]。



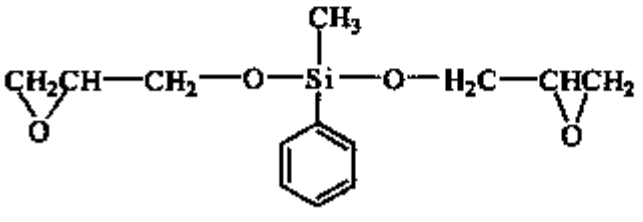
TGPS



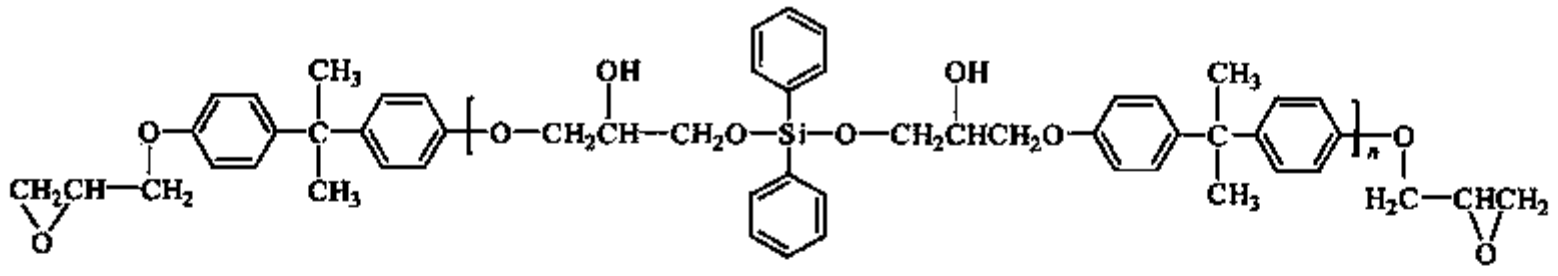
DGDPS



BGDMSB

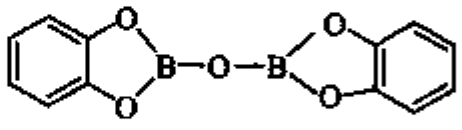


DGMPS

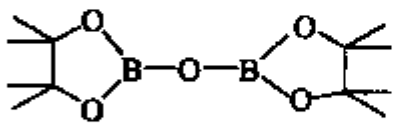


EpSi

图 12　含硅缩水甘油基单体及环氧预聚物



(a)



(b)

图 13　含硼阻燃单体结构

(a) 二（苯并-1，3，2-二氧杂硼烷基）氧化物；　(b) 二（4，4，5，5-四甲基-1，3，2-二氧杂硼烷基）氧化物

此外，前面提到的纳米技术、催化技术等技术在可以提高阻燃剂的阻燃效率的同时，可降低阻燃剂在聚合物中的添加量，这样也有利于材料使用时力学性能及其他性能的改善。

5. 展　　望

随着人类进入 21 世纪，对于环境的保护越来越引起了人们的广泛重视，尤其是材料的安全性越来越显得重要。可以肯定地说，含卤素的阻燃材料越来越不受欢迎，它将越来越多地被无卤阻燃材料替代。然而，如上所述，替代将面临多方面的挑战，特别是要在材料的阻燃性、环境友好性、材料的性能和成本等方面取得一个合理的平衡。一个现实的发展策略应该考虑以下两个方面：一方面是考

虑到现有的含卤阻燃剂不可能完全被取代，因此在寻找新的阻燃剂的同时，要首先充分完善和发展现有的阻燃体系；另一方面是发展全新的阻燃体系，这些阻燃体系可能基于含磷体系、含氮体系、无机纳米体系以及其他尚未知晓的体系。这是因为，对于磷系阻燃剂以及其如何在燃烧中起作用，人们认识的已经比较充分；另外，磷、氮的阻燃剂体系的阻燃作用被广泛地研究和应用于不同的高分子材料阻燃剂体系，是商业上除了无机阻燃剂以外可得到的主要无卤阻燃剂体系。

同时，无机阻燃剂和纳米技术将会在以后的无卤阻燃剂研究中得到广泛的应用。在很大程度上，运用纳米技术不仅可以很好地提高阻燃性能，也可以同时提高材料的力学性能。尤其是聚合物/无机物纳米复合材料已显示出作为阻燃材料的诱人前景，特别是在降低材料释热性和质量损失速率及满足环保要求上更为人青睐，值得加大研究力度。尽管如此，有很多纳米复合材料体系离实际的工业化应用尚有一定的距离，还需要进一步加强对这类材料阻燃机理的基础研究，如材料的燃烧和热裂解模式、纳米效应对成炭的影响、凝聚相屏障层的形成、阻隔炭层的物理化学性能及表征方法等。可以预见，如果纳米粒子可以在聚合物基体中形成纳米尺度上的近程连续、远程不连续的分布会有利于材料阻燃性能的提高。需要从分子设计的角度，设计修饰纳米粒子，采用适当的方法将相关的基团或元素引入结构，也可以设计出有利于阻燃性能提高的微观或介观结构。但是，必须指出的是，单靠引入少量的纳米物质（如层状硅酸盐、碳纳米管、层状双羟基化合物等）尽管可以大幅度地降低高分子材料体系的热释放速率，但一般无法实现体系的氧指数和垂直燃烧性能等的大幅度提高，不能满足相关的阻燃标准，从实用的角度而言，并没有真正解决聚合物的阻燃问题。因此，纳米技术宜与其他阻燃技术协同，才有望制备出综合性能理好、环境友好、成本合理的无卤阻燃高分子材料。

[致谢] 本章的研究内容得到国家自然科学基金委员会的资助（No. 20674053，50525309，20274027，50173016，59603007）。

参 考 文 献

[1] Laurent D，Anne R，Majdouline J et al. Probing new approaches using atmospheric pressure photo ionization for the analysis of brominated flame retardants and their related degradation products by liquid chromatography—mass spectrometry. J. Chromatography A，2005，1082 (1)：98～109

[2] Lu S Y，Hamerton I. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers. Prog. Polym. Sci.，2002，27 (8)：1661～1712

[3] Levchik S V，Weil E D. A review of recent progress in phosphorus-based flame retardants J. Fire Sci.，2006，24 (5)：345～364

[4] Morganl A B，Cogent J M，Opperman R S et al. The effectiveness of magnesium carbonate-based

flame retardants for polyethylene-co-vinyl acetate) and poly (ethylene-co-ethyl acrylate). Fire Mater., 2007, 31 (6): 387～410

[5] Wang D Y, Liu Y, Wang Y Z. Artiles C P, Hull T R, Price D. Fire retardancy of a reactively extruded intumescent flame-retardant polyethylene system enhanced by metal chelates. Polym. Degrad. Stabil., 2007, 92: 1555～1564

[6] 王玉忠，郑长义，杨科珂．聚苯基膦酸二苯砜酯的合成与表征．高分子材料科学与工程，1999，1：53～56

[7] 王玉忠，郑长义，吴大诚．聚苯基膦酸二苯砜酯对 PET 凝聚相阻燃作用的研究．高分子学报，1996，4：439～445

[8] Szép A, Szabó A, Tóth N, Anna P, Marosi G. Role of montmorillonite in flame retardancy of ethylene-vinyl acetate copolymer. Polym. Degrad. Stabil., 2006, 91: 593～599

[9] Gilman J W, Jackson C L, Morgan A B, Harris R, Manias E, Giannelis E P, Wuthenow M, Hilton D, Phillips S H. Flammability properties of polymer-layered-silicate nanocomposites Polypropylene and polystyrene nanocomposites. Chem. Mater., 2000, 12: 1866～1873

[10] Zhu J, Morgan A B, Lamelas F J, Wilkie C A. Fire properties of polystyrene-clay nanocomposites. Chem. Mater., 2001, 13: 3774～3780

[11] Zhu J, Uhl F M, Morgan A B, Wilkie C A. Studies on the mechanism by which the formation of nanocomposites enhances thermal stability. Chem. Mater., 2001, 13: 4649～4654

[12] Zanetti M, Camino G, Canavese D, Morgan A B, Lamelas F J, Wilkie C A. Fire retardant halogen-antimony-clay synergism in polypropylene layered silicate nanocomposites. Chem. Mater., 2002, 14: 189～193

[13] Zanetti M, Kashiwagi T, Falqui L, Camino G. Cone calorimeter combustion and gasification studies of polymer layered silicate nanocomposites. Chem. Mater., 2002, 14: 881～887

[14] Zhang J G, Wilkie C A. Preparation and flammability properties of polyethylene-clay nanocomposites. Polym. Degrad. Stabil., 2003, 80: 163～169

[15] Kashiwagi T, Harris R H, Zhang X, Briber R M, Cipriano B H, Raghavan S R, Awad W H, Shields J R. Flame retardant mechanism of polyamide 6-clay nanocomposites. Polymer, 2004, 45: 881～891

[16] Song L, Hu Y, Lin Z H, Xuan S Y, Wang S F, Chen Z Y, Fan W C. Preparation and properties of halogen-free flame-retarded polyamide 6/organoclay nanocomposite. Polym. Degrad. Stabil., 2004, 86: 535～540

[17] Song L, Hu Y, Tang Y, Zhang R, Chen Z Y, Fan W C. Study on the properties of flame retardant polyurethane/organoclay nanocomposite. Polym. Degrad. Stabil., 2005, 87: 111～116

[18] Beyer G. Carbon nanotubes as flame retardants for polymers. Fire Mater., 2002, 26 (6): 291～293

[19] 王建棋．首届阻燃技术与阻燃材料最新研究进展研讨会论文集．2003，27～45

[20] Bourbigot S, Duquesne S. Fire retardant polymers: recent developments and opportunities. J. Mater. Chem., 2007, 17: 2283～2300

[21] Gilman J W, Kashiwagi T. In: polymer-clay nanocomposites. Pinnavaia T J, Beall G W eds. New York: John Wiley & Sons, 2000. 193～206

[22] Lewin M. Synergism and catalysis in flame retardancy of polymers. Polym. Advan. Technol., 2001,

12，215～222

[23] Nodera A，Kanai T. Thermal decomposition behavior and flame retardancy of polycarbonate containing organic metal salts：Effect of salt composition. J. Appl. Polym. Sci.，2004，94：2131～2139

[24] Tian C M，Qu H Q，Wu W H，Guo H Z，Xu J Z. Metal chelates as synergistic flame retardants for flexible PVC. J. Vinyl. Addit. Technol.，2005，11：70～75

[25] Jang J，Kim J，Bae J Y. Synergistic effect of ferric chloride and silicon mixtures on the thermal stabilization enhancement of ABS. Polym. Degrad. Stabil.，2005，90：508～514

[26] Lewin M，Endo. Catalysis of intumescent flame retardancy of polypropylene by metallic compounds. Polym. Advan. Technol.，2003，14：3～11

[27] Lewin M. Unsolved problems and unanswered questions in flame retardance of polymers. Polym. Degrad. Stabil.，2005，88：13～19

[28] Chen X C，Ding Y P，Tang T. Synergistic effect of nickel formate on the thermal and flame-retardant properties of polypropylene. Polym. Int.，2005，54，904～908

[29] Song R J，Zhang B Y，Huang B T，Tang T. Synergistic effect of supported nickel catalyst with intumescent flame-retardants on flame retardancy and thermal stability of polypropylene. J. Appl. Polym. Sci.，2006，102：5988～5993

[30] Xie F，Wang Y Z，Yang B，Liu Y. A novel intumescent flame-retardant polyethylene system. Macromol. Mater. Eng.，2006，291：247～253

[31] Shehata A B，Hassan M A，Darwish N A. Kaolin modified with new resin-iron chelate as flame retardant system for polypropylene. J. Appl. Polym. Sci.，2004，92：3119～3125

[32] Shehata A B. A new cobalt chelate as flame retardant for polypropylene filled with magnesium hydroxide. Polym. Degrad. Stabil.，2004，85：577～582

[33] Chantarasiri N，Chulamanee C，Mananunsap T，Muangsin N. Thermally stable metal-containing polyureas from hexadentate schiff base metal complexes and diisocyanates. Polym. Degrad. Stabil.，2004，86：505～513

[34] Nicolas R C，Wilén C E，Roth M，Pfaendner R，King III R E. Azoalkanes：A novel class of flame retardants. Macromol. Rapid Comm.，2006，27：976～981

[35] Atikler U，Demir H，Tokatll F，Tihmanlioglu F，Balköse D，Ülkü S. Optimisation of the effect of colemanite as a new synergistic agent in an intumescent system. Polym. Degrad. Stabil.，2006，91：1563～1570

[36] Hu X P，Li W Y，Wang Y Z. Synthesis，characterization of a novel nitrogen-containing flame retardant. J. Appl. Polym. Sci.，2004，94：1556～1561

[37] Hu X P，Li Y L，Wang Y Z. Synergistic effect of the charring agent on the thermal and flame retardant properties of polyethylene. Macromol. Mater. Eng.，2004，289：208～212

[38] Li B，Xu M J. Effect of a novel charringefoaming agent on flame retardancy and thermal degradation of intumescent flame retardant polypropylene. Polym. Degrad. Stabil.，2006，91：1380～1386

[39] Wang D Y，Wang Y Z，Wang J S，Chen D Q，Zhou Q，Yang B，Li W Y. Thermal oxidative degradation behaviours of flame-retardant copolyesters containing phosphorous linked pendent group/montmorillonite nanocomposites. Polym. Degrad. Stabil.，2005，87：171～176

[40] Qu M H，Wang Y Z，Liu Y，Ge X G，Wang D Y，Wang C. Flammability and thermal degradation behaviors of phosphorus-containing copolyester/$BaSO_4$ nanocomposites. J. Appl. Polym. Sci.，2006，

102：564～570

[41] Wang D Y，Ge X G，Wang Y Z，Wang C，Qu M H，Zhou Q. A novel phosphorus-containing poly (ethylene terephthalate)nanocomposite with both flame retardancy and anti-dripping effects. Macromol. Mater. Eng.，2006，291：638～645

[42] Chen D Q，Wang Y Z，Hu X P，Wang D Y，Qu M H，Yang B. Flame-retardant and anti-dripping effects of a novel char-forming flame retardant for the treatment of poly(ethylene terephthalate)fabrics. Polym. Degrad. Stabil.，2005，88：349～356

[43] Gao F，Tong L F，Fang Z P. Effect of a novel phosphorus-nitrogen containing intumescent flame retardant on the fire retardancy and the thermal behaviour of poly (butylene terephthalate). Polym. Degrad. Stabil.，2006，91：1295～1299

[44] Balabanovich A I，Balabanovich A M，Engelmann J. Intumescence in poly(butylene terephthalate)：The effect of 2-methyl-1，2-oxaphospholan-5-one 2-oxide and ammonium polyphosphate. Polym. Int.，2003，52，1309～1314

[45] Lu S Y，Hamerton I. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers. Prog. Polym. Sci.，2002，27：1661～1712

[46] Giraud S，Bourbigot S，Rochery M，Vroman I，Tighzert L，Delobel R，Poutch F. Flame retarded polyurea with microencapsulated ammonium phosphate for textile coating. Polym. Degrad. Stabil.，2005，88：106～113

[47] Lu M F，Zhang S J，Yu D S. Study on poly(propylene)/ammonium polyphosphate composites modified by ethylene-1-octene copolymer grafted with glycidyl methacrylate. J. Appl. Polym. Sci.，2004，93：412～419

[48] Chang S Q，Xie T X，Yang G S. Morphology and mechanical properties of high-impact polystyrene/elastomer/magnesium hydroxide composites. J. Appl. Polym. Sci.，2006，102：5184～5190

[49] Liauw C M，Lees G C，Hurst S J，Rothon R N，Ali S. Effect of silane-based filler surface treatment formulation on the interfacial properties of impact modified polypropylene/magnesium hydroxide composites. Compos. Part A-Appl. S.，1998，29：1313～1318

[50] Chang S Q，Xie T X，Yang G S. Effects of polystyrene-encapsulated magnesium hydroxide on rheological and flame-retarding properties of HIPS composites. Polym. Degrad. Stabil.，2006，91：3266～3273

[51] Kim J，Yoo S，Bae J Y，Yun H C，Hwang J，Kong B S. Thermal stabilities and mechanical properties of epoxy molding compounds (EMC) containing encapsulated red phosphorous. Polym. Degrad. Stabil.，2003，81：207～213

[52] Wu Q，Lu J P，Qu B J. Preparation and characterization of microcapsulated red phosphorus and its flame-retardant mechanism in halogen-free flame retardant polyolefins. Polym. Int.，2003，52：1326～1331

[53] Liu Y，Wang Q. Preparation of microencapsulated red phosphorus through melamine cyanurate self-assembly and its performance in flame retardant polyamide 6. Polym. Eng. Sci.，2006，46：1548～1553

[54] Liu Y，Wang Q. Melamine cyanurate-microencapsulated red phosphorus flame retardant unreinforced and glass fiber reinforced polyamide 66. Polym. Degrad. Stabil.，2006，91：3103～3109

[55] Saihi D，Vroman I，Giraud S，Bourbigot S. Microencapsulation of ammonium phosphate with a pol-

yurethane shell part I: Coacervation technique. React. Funct. Polym., 2005, 64: 127～138

[56] Saihi D, Vroman I, Giraud S, Bourbigot S. Microencapsulation of ammonium phosphate with a polyurethane shell, part II. Interfacial polymerization technique. React. Funct. Polym., 2006, 66: 1118～1125

[57] Giraud S, Bourbigot S, Rochery M, Vroman I, Tighzert L, Delobel R, Poutch F. Flame retarded polyurea with microencapsulated ammonium phosphate for textile coating. Polym Degrad. Stabil., 2005, 88: 106～113

[58] Liu M F, Liu Y, Wang Q. Flame-retarded poly(propylene) with melamine phosphate and pentaerythritol/polyurethane composite charring agent. Macromol. Mater. Eng., 2007, 292: 206～213

[59] 王玉忠. 聚酯纤维阻燃化设计. 成都: 四川科学技术出版社, 1994

[60] Levchik S V, Weil E D. Flame retardancy of thermoplastic polyesters-a review of the recent literature. Polym. Int., 2005, 54: 11～35

[61] Kim K S. Phosphorus-containing polymers. I. Low temperature polycondensation of phenylphosphonic dichloride with bisphenols. J. Appl. Polym. Sci., 1983, 28: 1119～1123

[62] Masai Y, Kato Y, Fukui N (to Tokyo Spinning Co., Ltd.). Fireproof, thermoplastic polyester-polyaryl phosphonate composition. US Pat. 3719727. 1973

[63] Wang Y Z, Yi B, Wu B, Yang B, Liu Y. Thermal behaviors of flame-retardant polycarbonates containing diphenyl sulfonate and poly(sulfonyl phenylene phosphonate). J. Appl. Polym. Sci., 2003, 89: 882～889

[64] Balabanovich A I, Engelmann J. Fire retardant and charring effect of poly(sulfonyldiphenylene phenylphosphonate) in poly(butylene terephthalate). Polym. Degrad. Stabil., 2003, 79: 85～92

[65] Ban D M, Wang Y Z, Yang B, Zhao G M. A novel non-dripping oligomeric flame retardant for polyethylene terephthalate. Eur. Polym. J., 2004, 40: 1909～1913

[66] 王玉忠, 班大明, 吴博. 具有耐熔滴和阻燃作用的聚合物型添加剂及制备方法和应用. ZL 02113512.6. 2002

[67] Braun U, Knoll U, Schartel B, Hoffmann T, Pospiech D, Artner J, Ciesielski M, Döring M, Graterol R P, Sandler J K W, Altstädt V. Novel phosphorus-containing poly(ether sulfone)s and their blends with an epoxy resin: thermal decomposition and fire retardancy. Macromol. Chem. Phys., 2006, 207: 1501～1514

[68] 王玉忠, 陈晓婷, 唐旭东. 同时具有阻燃和增强热致性液晶聚酯原位复合材料的制备. ZL02113315.8. 2002

[69] Wang Y Z, Chen X T, Tang X D. Synthesis, characterization, and thermal properties of phosphorus-containing, wholly aromatic thermotropic copolyesters. J. Appl. Polym. Sci., 2002, 86: 1278～1284

[70] Wang Y Z, Chen X T, Tang X D, Du X H. A new approach to simultaneous improvement of the flame retardancy, tensile strength and melt dripping of polyethylene terephthalate. J. Mater. Chem., 2003, 13: 1248～1249

[71] Du X H, Wang Y Z, Chen X T, Tang X D. Properties of phosphorus-containing thermotropic liquid crystal copolyester/poly(ethylene terephthalate)blends. Polym. Degrad. Stabil., 2005, 88: 52～56

[72] Iji M, Kiuchi Y, Soyama M. Flame retardancy and heat resistance of phenol-biphenylene-type epoxy resin compound modified with benzoguanamine. Polym. Adv. Technol., 2003, 14: 638～644

[73] Liu Y L, Li S H. Poly(dimethylsiloxane) star polymers having nanosized silica cores. Macromol. Rapid Comm., 2004, 25: 1392～1395

[74] Li Q, Jiang P K, Wei P. Thermal degradation behavior of poly(propylene) with a novel silicon-containing intumescent flame retardant. Macromol. Mater. Eng., 2005, 290: 912～919

[75] Li Q, Jiang P K, Wei P. Studies on the properties of polypropylene with a new silicon-containing intumescent flame retardant. J. Polym. Sci. Polym. Phys., 2005, 43: 2548～2556

[76] Ranganathan T, Zilberman J, Farris R J, Coughlin E B, Emrick T. Synthesis and characterization of halogen-free antiflammable polyphosphonates containing 4, 4′-bishydroxydeoxybenzoin. Macromolecules, 2006, 39: 5974～5975

[77] Kumar R, Tyagi R, Parmar V S, Samuelson L A, Kumar J, Schoemann A, Westmoreland P R, Watterson A C. Biocatalytic synthesis of highly flame retardant inorganic-organic hybrid polymers. Adv. Mater., 2004, 16: 1515～1520

[78] Liu Y L, Chiu Y C, Chen T Y. Phosphorus-containing polyaryloxydiphenylsilanes with high flame retardance arising from a phosphorus-silicon synergistic effect. Polym. Int., 2003, 52: 1256～1261

[79] Price D, Bullett K J, Cunliffe L K, Hull T R, Milnes G J, Ebdon J R, Hunt B J, Joseph P. Cone calorimetry studies of polymer systems flame retarded by chemically bonded phosphorus. Polym. Degrad. Stabil., 2005, 88: 74～79

[80] Wu B, Wang Y Z, Wang X L, Yang K K, Jin Y D, Zhao H. Kinetics of thermal oxidative degradation of phosphorus-containing flame retardant copolyesters. Polym. Degrad. Stabil., 2002, 76: 401～409

[81] Birum G H, Jansen R F (to Monsanto Company). Production of 2-carboxyethyl(phenyl)phosphinic acid. US Pat. 4081463. 1978

[82] Hazen J R (to Hoechst Celanese Corp.). Process for production of 3-(hydroxyphenyl-phosphinyl) propanoic acid. US Pat. 4769182. 1988

[83] Kim J H, Ihm D W, Lee S S (to Saehan Industries Inc.). Method for preparation 3-(hydroxyphenylphosphinyl) propanoic acid. US Pat. 6090976. 2000

[84] Asrar J, Berger P A, Hurlbut J. Synthesis and characterization of a fire-retardant polyester: Copolymers of ethylene terephthalate and 2-carboxyethyl (phenylphosphinic) acid. Polym. Sci. Polym. Chem., 1999, 37, 311～3128

[85] Sato M, Endo S, Araki Y, Matsuoka G, Gyobu S, Takeuchi H. The flame-retardant polyester fiber: Improvement of hydrolysis resistance. J. Appl. Polym. Sci., 2000, 78 (5): 1134～1138

[86] Chang S J, Chang F C. Synthesis and characterization of copolyesters containing the phosphorus linking pendent groups. J. Appl. Polym. Sci., 1999, 72: 109～122

[87] Zhao H, Wang Y Z, Wang D Y, Wu B, Chen D Q, Wang X L, Yang K K. Kinetics of thermal degradation of flame retardant copolyesters containing phosphorus linked pendent groups. Polym. Degrad. Stabil., 2003, 80: 135～140

[88] Cai S X, Lin C H. Flame-retardant epoxy resins with high glass-transition temperatures from a novel trifunctional curing agent: Dopotriol. J. Polym. Sci. Polym. Chem., 2005, 43: 2862～2873

[89] Ribera G, Mercado L A, Galià M, Cádiz V. Flame retardant epoxy resins based on diglycidyl ether of isobutyl bis(hydroxypropyl)phosphine oxide. J. Appl. Polym. Sci., 2006, 99: 1367～1373

[90] Wu C S, Liu Y L. Preparation and properties of epoxy/amine hybrid resins from in situ polymeriza-

tion. J. Polym. Sci. Polym. Chem., 2004, 42: 1868～1875

[91] Ebdon J R, Hunt B J, Joseph P. Thermal degradation and flammability characteristics of some polystyrenes and poly(methyl methacrylate)s chemically modified with silicon-containing groups. Polym. Degrad. Stabil., 2004, 83: 181～185

[92] Liu Y L, Chang G P. Novel approach to preparing epoxy/polyhedral oligometric silsesquioxane hybrid materials possessing high mass fractions of polyhedral oligometric silsesquioxane and good homogeneity. J. Polym. Sci. Polym. Chem., 2006, 44: 1869～1876

[93] Mercado L A, Galia M, Reina J A. Silicon-containing flame retardant epoxy resins: Synthesis, characterization and properties. Polym. Degrad. Stabil., 2006, 91: 2588～2594

[94] Mercado L A, Reina J A, Galià M. Flame retardant epoxy resins based on diglycidyl-Oxymethylphenylsilane. J. Polym. Sci. Polym. Chem., 2006, 44: 5580～5587

[95] Martín C, Ronda J C, Cádiz V. Boron-containing novolac resins as flame retardant materials. Polym. Degrad. Stabil., 2006, 91: 747～754

[96] Martín C, Ronda J C, Cádiz V. Development of novel flame-retardant thermosets based on boron-modified phenol-formaldehyde resins. J. Polym. Sci. Polym. Chem., 2006, 44: 3503～3512

[97] Martín C, Lligadas G, Ronda J C, Galiá M, Cádiz V. Synthesis of novel boron-containing epoxy-novolac resins and properties of cured products. J. Polym. Sci. Polym. Chem., 2006, 44: 6332～6344

2006～2007 年我国内地学者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）

读者可能注意到在《高分子科学前沿与进展》一书中，已经登载了作者对内地学者在 2003～2005 年三年的高分子科学基础研究进展概述。此篇是作者对 2006～2007 年我国内地学者高分子科学基础研究进展的概述。作者在整理这些读书笔记时，颇感欣慰，同时也开始诚惶诚恐，欣慰的是我国高分子领域研究仍处于快速进步阶段，更多的研究小组做出了深入系统的研究，不少青年学者已经在较短的时间内建立了实验室与实验小组，做出了具有自己特色的研究。感到惶恐的是本人的能力与精力未必能对这些研究进展正确理解和概括，如此大量的文献，如何遴选取舍更为合适是一个难题。让作者意想不到的是，对这两年的有代表性论文的概述篇幅已经很长，已不适于在期刊上发表了。读者若能把本章当作国内学者在国际学术期刊上的主要论文集录，作为简单了解国内学者在国际学术期刊代表性进展的文献导读，那就达到作者的目的了。为便于阅读，以下按照主题大致分类的相关分支领域分述如下。

1. 高分子合成

1.1　高选择性交替共聚

脂肪族聚碳酸酯是环境可降解高分子，可由 CO_2 与环氧烷聚合反应来获得。Lü（吕小兵）等[1]在过去初步研究结果的基础上，系统详细地研究了可控聚合的各个影响因素和机理。在温和（温度和压力）条件下，以双组分催化剂（手性四配位席夫碱钴配合物［SalenCo^{III}X］作为亲电试剂与离子化有机铵盐或空间受阻有机强碱作为亲核试剂）作用下，CO_2 和外消旋环氧烷进行不对称区域高选择性和立构高选择性交替共聚合。各种影响因素，如芳香环上的取代基团、手性二亚胺的主链、亲电试剂轴向取代基以及亲核试剂的亲核性、离去能力和配位能力等都对催化活性、聚合物选择性、聚合物立构选择性、对映体选择性等有影响。带有轴向弱离去能力取代基空阻较大的手性环已二亚胺的［SalcyCo^{III}X］作为亲

电试剂、以空阻较大、弱离去能力和低配位能力的亲核试剂组合的催化剂是理想的二元催化体系，CO_2和外消旋环氧烷选择聚合获得聚碳酸酯、＞95％的头-尾结构和＞99％的碳酸酯连接。当亲电试剂浓度、亲核试剂浓度增大时，聚合速度加快；亲核试剂浓度与聚碳酸酯链数目成正比；电喷离子质谱与动力学相结合的实验结果表明，共聚合中由亲电试剂活化单体、而链增长主要发生在亲核试剂上。由手性亲电试剂导致的对映选择效应和主要来自大空阻亲核试剂的聚合物末端效应协同控制共聚合的立体化学。这是一篇长达 11 页的全文。

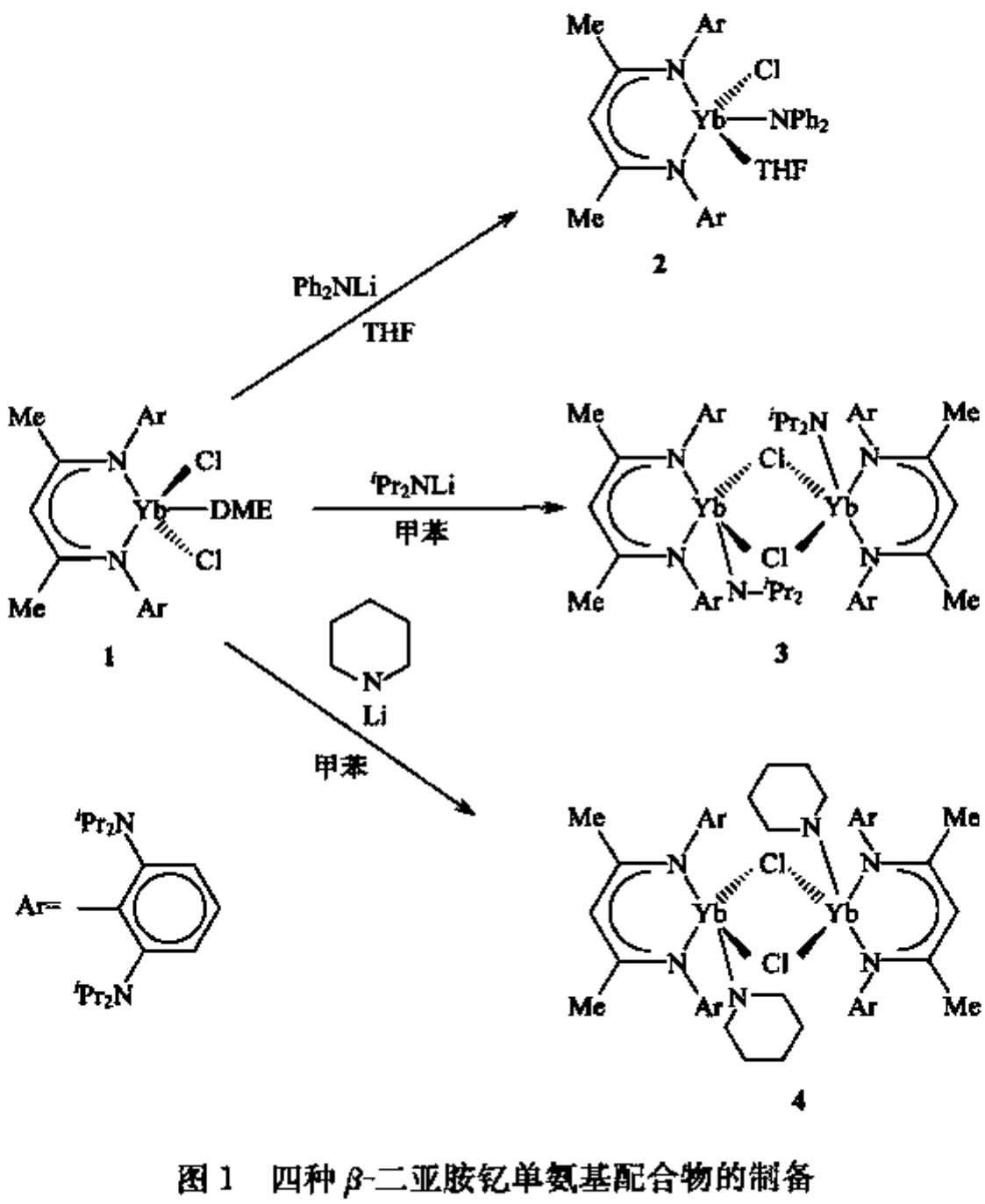
他们以 Cr-席夫碱催化剂进行 CO_2与消旋环氧丙烷进行共聚，获得了立构控制的脂肪族聚碳酸酯。其特殊之处在于 Cr 处于四齿平面配体而在轴向具有大体积的碱性配体，在加入低亲核性正离子形成复合催化体系时，形成的聚合物/环状碳酸酯的产率比＞99％，头-尾结构比率提高至 93％。高立构控制的原因来自强碱性配位基作为引发剂，增长高分子链的立构有利于形成头-尾结构[2]。2007 年 5 月 14 日美国化学会 *Heart Cut* 栏目对其进行了介绍评价。此外还研究了不对称交替共聚及环氧环已烷存在下的三元共聚，讨论了聚合物玻璃化转变与组成调控的规律[3]。

发展了用于乙烯聚合的高活性单茂铬(III)催化剂。在相对较少的 AlR_3（茂金属催化剂与 AlR_3摩尔比为 25）共同作用下，以此催化剂获得聚乙烯，其相对分子质量很高（M_n＞1 000 000 g/mol)、熔点较高、结晶度较高，表明是支化很少的高相对分子质量线形聚乙烯。Mu（母瀛）等[4]还探讨了此体系催化聚合反应机理。

配体的立体效应、电子效应是合成稀土烷基配合物的关键。由于磷原子的 lewis 酸碱性和配位能力适中，已在过渡金属配合物中得到广泛应用。Cui（崔冬梅）等[5]合成了一系列含氮、磷杂原子的非茂配体，并通过烷基消除反应得到了相应的钇、镥的烷基配合物。由于氮膦亚胺配体空间位阻较大，导致与磷原子相连的苯基邻位的碳氢键被活化发生断裂，使邻位碳原子与金属相连。为了研究两种金属碳键的相对稳定性，将配合物与芳香胺反应得到了稀土双胺基配合物，证明两种金属碳键具有相似的活性。实验表明，该类配合物在催化丙交酯开环聚合时，中心金属对催化剂的活性影响很大。该类配合物在催化丙交酯开环聚合时，中心金属对配合物的催化活性几乎没有影响，但配体的空间位阻变大，配合物的催化活性降低。

制备了四种 β-二亚胺钇单氨基配合物（图 1），这些配合物可作为甲基丙烯酸甲酯（MMA）和 ε-己内酯（CL）配位聚合的催化剂[6]

起始配合物是 β-二亚胺二氯化钇 **1**，其中 DME 是 1，2-二甲氧基乙烷。配合物 **2**、**3**、和 **4** 由不同的二级胺锂与 **1** 反应形成。这类配合物可在甲苯中催化 MMA 和 CL 的单组分聚合，聚合活性很高：0℃ 5h 单体转化率达 75％。催化活



4

图 1　四种 β-二亚胺钇单氨基配合物的制备

性依赖于氨基配体结构，活性依次为 2<3<4。此类催化剂催化 ε-己内酯（CL）开环聚合活性远高于稀土氨基茂。美国化学会网站 *Heart Cut* 栏目于 2006 年 4 月 17 日对该结果进行了介绍评述。

1.2　可控自由基聚合

在此主要介绍可逆加成断裂链转移聚合（RAFT）领域的研究进展。

在 RAFT 聚合中，引发体系和产物聚合物端基均含有双硫酯类化合物，致使聚合物带有双硫酯颜色。对于 RAFT 的聚合机理国际上仍存在分歧与争论。He（何军坡）等[7]通过双硫酯热解探讨了通过热解纯化聚合物的方法，澄清了文献中的争议。他们选取了双硫代苯甲酸叔丁酯（CDB）、RAFT 聚合得到的带双硫酯端基的 PMMA 和作为带双硫酯端基的 PMMA 的端基模型化合物双硫代苯甲酸（2-乙氧羰基）丙-2-酯（EPDB）。热解实验表明，前两种化合物在 120℃

发生热解，其产物形成不饱和化合物和双硫苯甲酸，而 EPDB 的结构尽管与 PMMA 端基双硫酯化学结构相似，在热解时并不生成双硫代苯甲酸。双硫代苯甲酸会对自由基聚合产生阻聚作用。引发体系中的双硫酯热解致使聚合速率降低，对这种聚合可控性产生负面影响，PMMA 端基双硫酯可发生热解因而造成活性链失去活性导致聚合物相对分子质量分布变宽，失去活性聚合特征。热失重实验表明，PMMA 端基双硫酯热稳定性较差。不过，此聚合物端基热解反应对最终聚合物产物纯化具有重要价值，即可利用该反应实现聚合物脱色。本章发表后成为《大分子》2006 年引用最多的论文，成为 2007 年 3 月的热点论文，受到国际同行的广泛关注。

Luo（罗英武）等[8]在以 RAFT 进行的乳液聚合中，取得了不少有意义的结果。他们用 Smith-Ewart 公式处理 RAFT 微乳液聚合动力学时，进行了修正，考虑了两种自由基：一种是增长链；另一种是中间体。每个乳液粒子中的自由基数为

$$\bar{n}_{\mathrm{RAFT}}^{-1} = \bar{n}_{\mathrm{blank}}^{-1} + 2K[\mathrm{RAFT}]$$

此类微乳液聚合中，速度滞后是动力学特征。通过选择不同的 RAFT 引发试剂，一种是结构与苯乙烯聚合时增长链自由基形成休眠种的双硫代碳酸酯；另一种是由 AIBN 均裂形成自由基形成休眠种的双硫代碳酸酯，分别研究处理苯乙烯聚合动力学数据，以修正的 Smith-Ewart 公式获得断裂反应速度常数为 $1\times10^4\sim1\times10^5$/s

他们利用水溶性苯乙烯-马来酸酐共聚物作为乳液聚合乳化剂，其末端带有硫代碳酸酯可引发 RAFT 聚合，形成细乳液聚合体系。在这种方法中，以聚合物壳包容油滴形成核为液体的纳米粒子。在不同的聚合转化率时进行取样，以 TEM 跟踪胶囊壳层在聚合过程中的变化，发现从转化率很低时就形成了胶囊结构，随转化率升高壳层逐渐增厚，说明壳层的聚合是以界面活性聚合机理由外而内逐渐增长的[9]。该文章发表后，被国际同行 Kluperman 撰写评论文章进行点评（*Kluperman B. Macromol Chem Phys*，2006，207：861～863），认为此方法很有价值，为新型纳米粒子制备提供了一条新途径，是近年来高分子领域的重要进展之一。

发展可控聚合反应方法，制备特殊构筑高分子实现聚合物结构与性能的精确调控是近期的热点方向。

Pan（潘才元）等[10]合成了外冠分别带有 8 个或 16 个硫代苯甲酸酯基团的二代或三代树枝状聚丙撑亚胺化合物，通过 RAFT 可控聚合反应，分别制备了核为树枝状结构、壳为 8 个或 16 个等长枝链星状臂的聚合物，直链部分的相对分子质量分布小于 1.3。还制备了星状臂为（苯乙烯-丙烯酸甲酯）嵌段共聚物的树枝状-星形聚合物。

Hong（洪春雁）等[11]制备了一端带生物素（biotin）另一端为三硫代碳酸

酯的 RAFT 试剂。以此化合物为引发剂，合成了端基带生物素基团的温度响应性共聚物，包括聚（*N*-异丙基丙烯酰胺）（PNIPAm）、聚[甲基丙烯酸(*N*-2-羟基丙)酯]（PHPMA）、PHPMA-*b*-PNIPAm，嵌段共聚物在温度升高时能形成 PNIPAm 为核、PHPMA 为壳生物素在表面层的纳米粒子，此过程是可逆过程。这是一种具有生物活性的水溶性外场响应高分子。

1.3 特殊构筑高分子合成

只是改变聚合温度，Hong（洪春雁）等[12]就可实现从线形到超支化可裂解聚合物的拓扑结构的调控，在 40℃聚合时生成线形聚合物，而升高聚合温度至 48℃就获得超支化聚合物；含二硫双丙烯酸酯与等摩尔 MEDA 迈克尔加成聚合先形成 ABB′型中间产物，MEDA 中的二级胺和所形成的 2 级胺 B′在 40℃以下是不参与反应的，通过 AB 型中间体形成线形 poly(amino ester)。在较高温度下，2 级胺 B′开始参与反应，通过 ABB′型中间体形成超支化的 poly(amin-oester)s，此时 B 和 B′都开始参与反应。超支化聚合物的支化度（DB）随反应温度的升高而增大。这样，就可以通过简单的改变聚合温度实现从线形到超支化聚合物拓扑结构调控。此 poly(amino ester)s 主链具有易断裂的弱二硫键，在二硫代苏糖醇存在下主链可断裂，使这些聚合物在药物或基因控制释放、纳米医药中具有潜在应用。也有望用作环境友好材料。

Zhu（朱新远）等[13]利用 β-环糊精与缩聚单体间主客体超分子相互作用实现了对超支化聚合物构筑的调控。他们以二乙烯基砜为 A_2 单体、1-(2-氨基乙基）哌嗪为 BB'_2单体，1-(2-氨基乙基）哌嗪中伯胺与仲胺间活性有明显差别，因此很容易形成 $AabB'_2$型中间体，进一步的聚合可制备超支化聚（砜-胺）。因 1-(2-氨基乙基)哌嗪与 β-环糊精空腔在尺寸、极性等方面很相似，加上氨基与 β-环糊精上羟基的氢键稳定作用，二者能够形成主客体包合物。在超支化聚（砜-胺）聚合过程中，加入 β-环糊精，由于形成包合物而使 1-(2-氨基乙基）哌嗪重复单元一端的部分氨基被“屏蔽”，因而减少聚合增长过程中的进一步支化。形成包合物的单体只有一个氨基可发生聚合反应，导致线形增长，而且空间阻碍因素也有利于线形增长。随着聚合体系中 β-环糊精含量增大，所得到的聚合物超支化程度减少。因此，能够很容易地通过调控 β-环糊精与 1-(2-氨基乙基）哌嗪比例，就能调控聚（砜-胺）从超支化凝胶到可溶性线形分子的构筑。不仅如此，当将 β-环糊精从线形聚合物中除去后，被“屏蔽”的氨基还可被活化，进一步反应获得新的聚合物，如与 $AabB'_2$型中间体反应能形成带树枝化侧基的聚（砜-胺）；与二乙烯基砜和 1-(2-氨基乙基）哌嗪进一步反应则获得刷状聚合物。其特点是所有反应是在水中进行的。冠醚和杯芳烃也都能作为包合物的主体分子，因此此方法还扩展到有机溶剂体系。文章发表后 *Nature Material* 于 2006 年第 5 期

81 页在 *Research Highlights* 栏目进行了评述。

Zhu（朱新远）等[14]还由二缩水甘油-1，4-丁二醇醚（BDE）和三元醇经质子转移聚合获得了一类新型的主链热敏超支化聚醚。先是三元醇与 KH 作用形成醇钾类引发剂，与 BDE 反应形成的二级醇钾经快速质子转移形成一级醇钾，之后的增长反应活性中心有两种醇钾，形成超支化聚醚，这种聚合物在较低温度时溶于水，而温度升高到一定值时，体系突然变成不透明，降温后又成为透明，即具有最低临界溶液温度（LCST）。随着 BDE 与三元醇的比例增大，获得的超支化聚合物的支化度增加，其最低临界溶液温度（LCST）可在 19.0～40.3 ℃内进行调节。

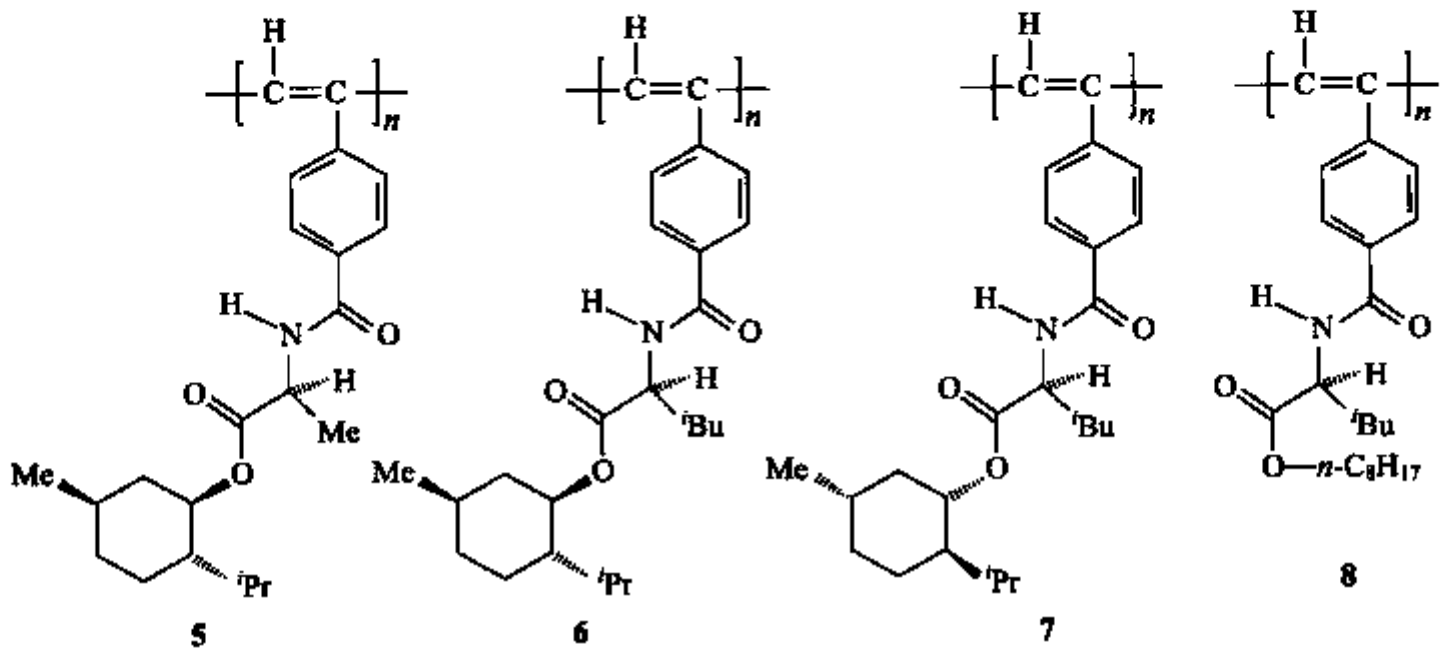
Zhang（张榕本）等[15]经过多年深入系统的研究，合成了结构完美的规整梯形聚倍半硅氧烷 LPSQ，实现了非手性单体缩聚高分子的立体构型的控制。该组利用硅羟基氢键和具有强 π-叠合作用的碟形苯并菲基元的协同作用在溶液中自组装成非常规整的梯形超分子结构。采用冷冻干燥样品的 X 射线衍射、Si-NMR、荧光光谱、氢-氘交换等进行一系列对比实验，证明了这种梯形超分子结构的存在。以此构成的受限环境保证了其二硅氧烷单体上的四个硅羟基沿这种梯形超分子结构排列，并在碱性催化剂和浓溶液条件下脱水缩合，得到具有完美梯形结构的 LPSQ。其 Si-NMR 的特征峰宽小于 1 ppm。同时，由于侧基的强 π-叠合作用使其具有顺式-全同的立体构型。根据分子设计的单体分子模拟结果表明，碟形苯并菲基元在典型的柱状堆积时轴向核间距恰好与聚硅氧烷链的 Si—O—Si 链节长度相匹配，为梯形超分子组装和梯形高分子的合成提供了先决条件。

Cao（曹阿民）等[16]报道了一种由树枝化聚赖氨酸与聚乳酸的双亲嵌段可降解共聚物合成新方法。他们以乙醇胺与二代或三代树枝化聚赖氨酸的甲基酯进行取代反应，获得带有端羟基的 G_2OH，G_3OH 作为下一步的大分子引发剂，然后无须金属催化剂存在，以 G_2OH、G_3OH 引发丙交酯开环聚合形成线形与树枝化嵌段共聚物。所得聚合物相对分子质量分布很窄（PDI = 1.10～1.14），表明分子结构很规整。脱保护后获得了双亲性共聚物。MALDI-FTMS 测试结果表明，在开环聚合中没有发生分子间酯交换反应。

以 ATRP 和开环聚合相结合，制备了部分酯化聚甲基丙烯酸（2-羟基乙基）酯（PHEMA）为主链，聚 L-乳酸（PLLA）、聚苯乙烯（PS）为侧链的刷状聚合物。Zhao（赵汉英）等[17]还研究了所合成聚合物的结晶行为，PLLA 结晶与 PLLA 及 PS 链长相关，在刷状聚合物中，由于 PLLA 和 PS 之间没有相互作用而形成两相，当此聚合物吸附在云母表面时，形成星状，而在热处理时形成球形。

唐本忠课题组[18]合成了对位具有手性取代基的苯乙炔，并研究了这四个单体（图 2）的均聚物的手性。

聚苯乙炔主链上的大取代基是由 L-丙氨酸（**5**）、L-亮氨酸（**6**～**8**）连接的。用有机金属铑催化剂获得高相对分子质量（6.4×10^5）均聚物，聚合转化率高达



5 6 7 8

图 2 对位取代聚苯乙炔分子式

88%。T_d 大于 320℃。取代基手性诱导聚合物主链形成单向螺旋，侧基使螺旋手性构象得以稳定。所有聚合物都是螺旋构象，旋光性远大于相应的单体。单体 **5** 的聚合物的热稳定性稍差。单体 **6**、单体 **7** 是具有相反手性的非对映体，但两个聚合物的手性相同。聚合物手性具有溶剂依赖性，加入 CF_3CO_2H 可以增大螺旋性。这种酸对螺旋性的影响是可逆的。聚合物手性也受溶剂影响。美国化学会网站 *Heart Cut* 栏目于 2006 年 6 月 12 日对其进行了报道。

2. 高分子物理

在理论计算模拟领域，取得了如下重要进展。

Hu（胡文平）等[19]与瑞典皇家工学院、日本电话电讯株式会社等进一步合作，通过自组装的方法构筑了聚苯乙炔的分子结。这种分子结表现出明显的室温量子现象。理论计算表明，这些室温量子现象起源于聚合物分子内不同导电沟道（与空轨道相对应）的开启。聚合物分子呈现出量子化的电子结构，电荷在聚合物分子内表现出量子传输的特性。这一研究结果为理解聚合物分子内电荷的传输规律提供了帮助。

他们以自组装方法获得了带有硫代乙酸酯端基的聚苯撑乙炔（TA-PPE）的分子结，电极是以电镀技术制得的纳米金，将 TA-PPE 端基硫基反应链接嵌入在纳米金电极间隙。此分子结室温下测量得到的电流-电压曲线给出周期长、可重复理想阶梯形特征。第一原理计算表明，等距步骤起因于不同导电通道的开启，对应于聚合物分子结中空分子轨道。很有意思的是，18 nm 长的量子化电子聚合物具有量子传输器件特征。

溶液中在表面上强吸附的高分子通常有一定的厚度。De Gennes 预测到，在非常稀的浓度下，强吸附的高分子链形成“二维溶液”，高分子链会采取“薄饼”（pancake）构象，他进而给出了这种条件下的高分子动力学标度关系。2000 年以后许多研究认为这种处理不恰当。有人给出的动力学标度为 Rouse 珠-簧模型，也有人给出的标度为蛇行模型（蠕动模型），而二者又都与 de Gennes 给出的 Zimm 标度不同。目前，对高分子“二维溶液”动力学的认识仍然是非常模糊的。受这些重要问题的激励，Lü（吕中元）等[20]利用三维耗散粒子动力学方法，系统研究了吸附在固体表面高分子形成的“二维溶液”的动力学行为。标度分析的结果有力支持了他们的模拟结果。基于这些结果指出了文献中存在的错误之处。

当含有非挥发性溶质的溶液滴在平面上，其液滴溶剂蒸发时，会留下多个梯度分布、多个规则同心圆组成的图案。研究结果表明，溶液浓度与溶剂性质都对相邻环间点距离 $\lambda_{c\ c}$、环高度 h_d有明显影响。作者以基于溶液质量守恒理论计算结果阐明了不可逆溶剂挥发过程中形成规则梯度环图案的本质[21]。

Li（李宝会）等[22]用模拟退火方法系统地研究了受限于圆柱形孔内的两嵌段共聚物自组装行为。对于体相能形成六方柱状相（周期为 L_0）的两嵌段共聚物，在圆柱形孔内形成了螺旋、堆叠的圆环等新颖的结构。在受限条件下所形成的这些形态在体相中并没有相应的结构与之对应，并且这些形态依赖于圆柱孔的直径（D）和聚合物与圆孔表面的相互作用，反映了表面相互作用和结构受挫的重要性。当固定受限的程度，随圆柱孔直径减小，可以得到从螺旋到圆环到球的相转变。用表示结构受挫程度的参量 D/L_0可以来解释该相转变机理。

Ma（马余强）等[23]将胶体/高分子薄膜置于聚合物修饰的两个软板之间，利用软板形变产生的胶体颗粒之间有效相互作用来实现胶体粒子结晶的各种有序结构，以自洽场和密度泛函理论研究了受限于两个接枝聚合物软表面的胶体晶体-聚合物膜胶体晶体自组装。随着胶体晶体浓度增加，胶体粒子在结晶过程中分别呈现：从无序液体→spa 稀四方→六方柱状→紧密四方→平面上的柱状结构，原因是胶体晶体间因刷状聚合物诱导的长程对称破缺力和胶体晶体的空间体积排斥力相互竞争的结果。相图表明，当胶体晶体浓度变化时呈现不同的层间有序稳定区域，或者当聚合物接枝密度下降时呈现层间转变。该研究揭示了一类在膜中稳定有序的结构控制新机理。

为避免流动场中不同孔间的相互作用，Wu（吴奇）等[24]用特殊的双层膜，在柔性线形聚合物链超滤过程中观察到了理论预测的非连续一级转变。只有当流速大于一定值时，聚合物链才能透过小于其自身无扰半径的膜孔。在理论上只考虑一根链穿过一个孔时，流速阈值变得与链长和孔径无关。在总流速恒定时，聚合物溶液以低于某微观阈值流动速度（q）从多孔膜滤过时，部分孔被较长未伸展线团堵住，导致实际 q 增大。实验中观察到，当 q 低于阈值时，长链具有两种

分布：一种是线团；另一种是伸展链。

刘世勇等将停止流动法用于合成高分子单链的折叠动力学。荧光检测手段具有相对较高的灵敏性。在目前的研究体系中，芘由于其单线态寿命长，单体态发射光谱的精细结构对环境极性敏感，而且可作为非辐射能量转移过程的受体，因而被广泛用作研究水溶性聚合物的荧光标记物，用于检测聚合物结构变化和动力学过程。当两个相邻的芘基团相互靠近到 4～5Å 以内时，能形成激基缔合物而出现新峰，用于检测只包含几个芘基团的小聚集体的形成将非常灵敏。因此，进一步将这种荧光检测手段与停流技术联用，通过跟踪激基缔合物与单体荧光强度比（I_E/I_M）的变化，可得到更多的精细信息。

在实验中，Liu（刘世勇）等[25]合成了带芘标记荧光探针聚合物。选用聚合度为 3100、窄分布且芘标记无规分布的 PNIPAM，第一次观察到无规线团-平衡态蜷缩球转变的二级动力学。测量到了两种特征松弛时间，分别对应无规线团-皱缩球τ_{fast}（～12 ms）和皱缩球-平衡态蜷缩球塌缩到紧密小球 τ_{slow}（～270 ms），这是第一个从实验上证实由 De Gennes、Dawson 和 Grosberg 提出的合成高分子单链两级塌缩动力学。

在高分子有序聚集态方面，取得了如下重要进展。

通过活性自由基聚合获得了由聚芴齐聚物和侧链腈基联苯液晶形成的共轭液晶嵌段共聚物。其聚合物相对分子质量分布小于 1.20，数均相对分子质量从 8000～16 000。所有聚合物显示出近晶相结构。在厚度为 3.5 nm 近晶层形成了双层结构的液晶基元[26]。在 M_n小于 14 000 之前，该近晶相的各向同性程度随着相对分子质量的增大而增大。以紫外和光致发光研究嵌段共聚物激发态溶液和固态膜性能，其结果表明，从液晶基元到共轭齐聚物的能量转移在稀溶液和固态中均可发生，在固态时因局部发光基团密度高，能量转移效率更高。

由于独特的生物相容性、生物降解性、双亲性和自组装性能，聚乙二醇-*b*-聚己内酯（PEG-*b*-PCL）嵌段共聚物可作为一种优良的药物释放和基因释放的载体，而研究指出该嵌段共聚物的渗透性与生物降解性受到共聚物的结晶性能的很大影响。另外，PEG-*b*-PCL 所包含的两个嵌段都具有结晶性，这种双结晶性的嵌段共聚物的结晶行为由于两种组分间的竞争结晶，因而比通常研究的只含有一个结晶段的嵌段共聚物更加复杂。Chen（陈学思）等[27]以一系列不同组分的 PEG-*b*-PCL 两嵌段共聚物为对象，对其结晶行为与形貌进行了研究。

PEG-*b*-PCL50/50（PCL 含量为 0.5）两嵌段共聚物形成一种独特的类似于宏观相分离的结晶形貌，陈学思等用原位偏光显微镜和原位红外显微镜，观察和研究了该嵌段共聚物在等温结晶过程中，PCL 与 PEG 链段分别从均相熔体或受限于结晶片层表面等不同环境下结晶生长，表现出独特的结晶动力学。DSC 测定熔点为 58.5℃，结晶温度为 35.4℃。变温 FTIR 表明，PCL 和 PEG 起始结晶

温度分别为 48 ℃和 45℃。WAXD 和 SAXS 结果表明，PEG 和 PCL 分别结晶形成交替层状区域。文章发表后，美国化学会 *Heart Cut* 栏目于 2006 年 9 月 5 日对其进行了介绍。

Wan（宛新华）等[28]报道了刚棒-柔性线团嵌段共聚物在空气-水界面压力诱导的形貌转变，PEO-*b*-PMBPS 双亲性刚棒-柔性线团嵌段共聚物在水界面可形成 L-B 膜，将此 L-B 膜转移到云母表面，以 AFM 研究在压力诱导的压力效应，侧链的空间阻碍是形貌转变的主要原因。以聚乙二醇大分子引发剂通过 ATRP 聚合得到刚性疏水链段获得嵌段聚合物。与 PEO-*b*-PS 相比，刚性棒状链段使 PEO-*b*-PMBPS 具有完全不同的结构特性。不加压时，含 61%刚性链段的共聚物在空气-水界面形成球形形貌。球形微区在表面压力增加时堆积更加紧密（μN/m），表面压力增大到 2 mN/m 时可聚集成柱状。当压力增大到 6 mN/m 时，形成完全柱状形貌。压力继续增大时，有序微相分离破坏。当刚性链段百分比增大时，共聚物对压力更加敏感。刚性链段百分比增大到 83%、压力仅为 2 mN/m时，嵌段共聚物的柱状形貌就破坏了。美国化学会 *Heart Cut* 栏目于 2006 年 9 月 5 日对其进行了报道。

以单分子力谱研究高分子间相互作用方面又取得新进展。芳香族化合物，如芘在水溶液中可以 π-π 相互作用平躺在石墨平面，这种非共价键相互作用在其他许多过程，如 DNA 结构稳定化、蛋白质结构稳定化中也有重要性。因测量相互作用力强度技术难度，限制了对 π-π 相互作用的深入理解，Zhang（张希）等[29]以单分子力谱直接测定了水溶液中芘 $C_{16}H_{10}$ 与石墨间相互作用力。此技术是基于原子力显微镜（AFM）而发展的。

他们将末端接芘的聚乙二醇连接在 AFM 针尖端基，然后随着 AFM 针尖的移动，使芘与石墨基底相接触，在往回提拉 AFM 针尖时，无论加力速度是快还是慢，将芘从石墨表面分离开都需要大约 55pN 的作用力。这对理解许多 π-π 相互作用特别是生物体系多种芳香化合物非共价键结合具有重要意义。Rachel Pei Chin Won 等于 2007 年 7 月 11 日在《自然-中国》上发表题为“非共价键相互作用：大 π 键的秘密”专题评述。

在生理环境中，DNA 以双螺旋形式存在，其生物功能与超分子结构密切相关。在进行自复制、翻译转录时需要在解螺旋酶作用下打开其双螺旋。在单分子力谱研究中观察到，双螺旋 DNA（dsDNA）在水溶液中受拉伸时可发生力诱导的转变，打开了 dsDNA 双螺旋成单链 DNA，而在有机溶剂中进行同样测试没有观察到这种转变，而只观察到单链 DNA 力谱，这意味着 dsDNA 在有机溶剂中自发解螺旋转变为单链 DNA。接着，崔树勋以分子动力学模拟计算研究了 dsDNA在水/有机溶剂两相界面的拉伸过程，其结果是从水相进入有机相后发生转变，双螺旋随之解开。这与实验结果一致。由此推测解螺旋酶作用的机理是：

由于DNA具有强极性，所处溶剂属于低极性，自发解螺旋可提供低极性微环境[30,31]。

3. 杂化高分子与高分子/无机纳微复合结构

3.1 聚合物/纳米杂化材料

通过在纳米二氧化硅粒子外表接枝聚合物形成蠕虫状结构杂化聚合物。第一步先在纳米二氧化硅粒子表面使羟基与3-三乙氧硅基丙胺反应，然后与2-溴异丁酰溴反应，制备了表面带ATRP引发剂的纳米二氧化硅粒子，经HEMA的ATRP聚合获得刷状PHEMA。第二步，通过开环聚合和AGET ATRP，催化剂为Cu^{2+}/二联吡啶/2-乙基已酸锌体系，此处的Zn（II）起双重作用：既是AGET ATRP的还原剂，又是丙交酯开环聚合催化剂，设计很巧妙，因此一步同时以两种机理进行聚合，以丙交酯开环聚合在PHEMA的侧链羟基上为起点获得梳状聚乳酸；以ATRP聚合产物PHEMA活性溴端基为起点进行AGET ATRP获得聚丙烯酸正丁酯[32]。此方法可拓展应用到其他纳米粒子表面修饰，修饰获得的纳米粒子可用作生物材料、化学力学抛光等。

Yang（杨柏）等[33]在高含量纳米粒子/聚合物复合材料制备方面又有新的进展。他们报道了一种简单而有效的透明纳米复合材料制备方法，通过对纳米粒子和单体适当地进行设计和调控，可获得具有纳米相含量高的复合物，不仅可用于含有ZnS纳米粒子的本体复合体系的制备，而且可用于其他体系，如CdS或核/壳粒子体系。可在高度分散的纳米粒子的表面接枝双键或以混合配体包封获得共价键相连的纳米复合体系。他们先以巯基乙醇包覆ZnS纳米粒子，然后将这些粒径在2～5 nm的ZnS纳米粒子分散在苯乙烯、二乙烯基苯、*N*，*N*-二甲基丙烯酰胺单体中，以γ射线辐照引发获得透明、纳米粒子含量高的本体复合材料。巯基乙醇包覆的ZnS纳米粒子可以很好地溶解分散在*N*，*N*-二甲基丙烯酰胺单体中，而苯乙烯、二乙烯基苯的使用是为了得到性能优异的复合材料。特别要强调的是，γ射线辐照的优点在此体系是关键的、独特的，即在室温常压下可快速完成聚合获得透明的高含量纳米粒子复合体系，而用普通自由基聚合（AIBN引发）则得不到透明的高含量纳米粒子复合体系。ZnS纳米粒子含量远大于文献中的方法，最高质量百分比可高达50%。其光学透明性非常好，折光指数随ZnS含量的增大而增大。

Yang（杨柏）等[34]以双甲基丙烯酸铅在醇类溶剂中自组装形成直径为200～300 nm的纳米纤维，以γ射线引发聚合避免了纳米纤维形态的变化，获得的聚合物纳米纤维具有很好的耐溶剂性。这种聚合物中铅离子质量分数高达

54.9%，在室温下以 H_2S 气体处理聚合物纳米纤维，就获得了直径为 4 nm 的 PbS 纳米粒子，高密度分散在聚合物纤维中。这种原位制备方法简单易行，不会引入杂质也无须任何处理就能获得均匀分散且稳定的半导体化合物纳米粒子/聚合物纳米纤维，有望用于光、电、磁器件的制备。

因在光催化、能量转换和电光技术方面具有潜在应用价值，有序二氧化钛膜备受关注。Yang（杨万泰）等[35]在润湿性图案化双相拉伸聚丙烯膜（BOPP）表面制备正型或负型纳米图案。第一步聚丙烯润湿性表面图案化过程中，先制得 BOPP/过硫酸铵/BOPP 三明治夹层结构，然后覆掩膜后光照，在受到照射区域获得润湿性不同的表面图案。可以选择性地在亲水区域沉积锐钛矿 TiO_2 膜，获得具有与基底有很强结合力和线条清晰的正型图案，为在多种惰性聚合物基底表面微图案制备提供了新方法。更为惊人的是，仅通过简单调整反应条件就在疏水区域选择形成负型 TiO_2 图案，机理研究表明，该过程与沉积条件无关，随沉积时间增长，TiO_2 沉积图案最初是负型逐渐变成了正型。表面官能团在沉积过程中从硫酸基到羟基的变化，以及它们与 TiO_2 亲和性差异变化，可以解释从负图案到正图案变化的原因。这个事实说明传统的亲水区域有利于 TiO_2 膜形成的观点有些偏颇。以此方法可用来制备大面积（mm^2）互连的 TiO_2 图案化网络，而以其他方法，如传统的金属掩膜等方法难以获得。可望能为柔性光掩膜和大/介孔 TiO_2 膜提供新制备方法。例如，以此聚合物基光掩膜，在 BOPP 表面接枝图案化聚丙烯酸。以此掩膜按其他类似方法只能获得正型图案，而此文报道的方法既可获得正型图案，又可获得负型图案，而且图案化的基底也从过去局限于金、贵重金属、硅或聚酯基板扩展到聚烯烃等。与其他已有复杂步骤的光刻方法不同，此文报道的光辐照和图案过程不需要正型或负型光刻胶，因而是一种简单、快速、低成本方法。能在有机基底上、在温和实验条件、以液相沉积制备二氧化钛膜具有重要意义。

Yang（杨振忠）等[36]与美国卢云峰合作以端基为三乙氧基硅的桥联双炔和表面活性剂的共组装合成了周期介孔有机硅。多组分、介孔网络、桥联双炔与二氧化硅的共价连接赋予材料机械性能可调性、可逆变色响应、改进的热稳定性和对化学刺激的快速响应。为共轭光电材料分子设计和组装提供了新范式，为传感器、放大器和其他器件应用创造了新平台。

Tang（唐本忠）等[37]以共轭聚合物与钙钛矿（perovskites）形成了在电光器件应用上具有潜在前景的有机/无机杂化材料（图 3）；以 WCl_6-Ph_4Sn 催化剂制备了带有液晶侧链的聚（1-戊炔）衍生物 **9**，此聚合物在 300℃以下呈稳定的液晶相。

聚合物 **1** 中的侧链端基邻苯二酰亚胺基经水解反应得到氨基为侧链端基的聚合物 **10**，再经酸处理和与 $PbBr_2$ 作用聚合物转变成了与钙钛矿的杂化体系 **11**。

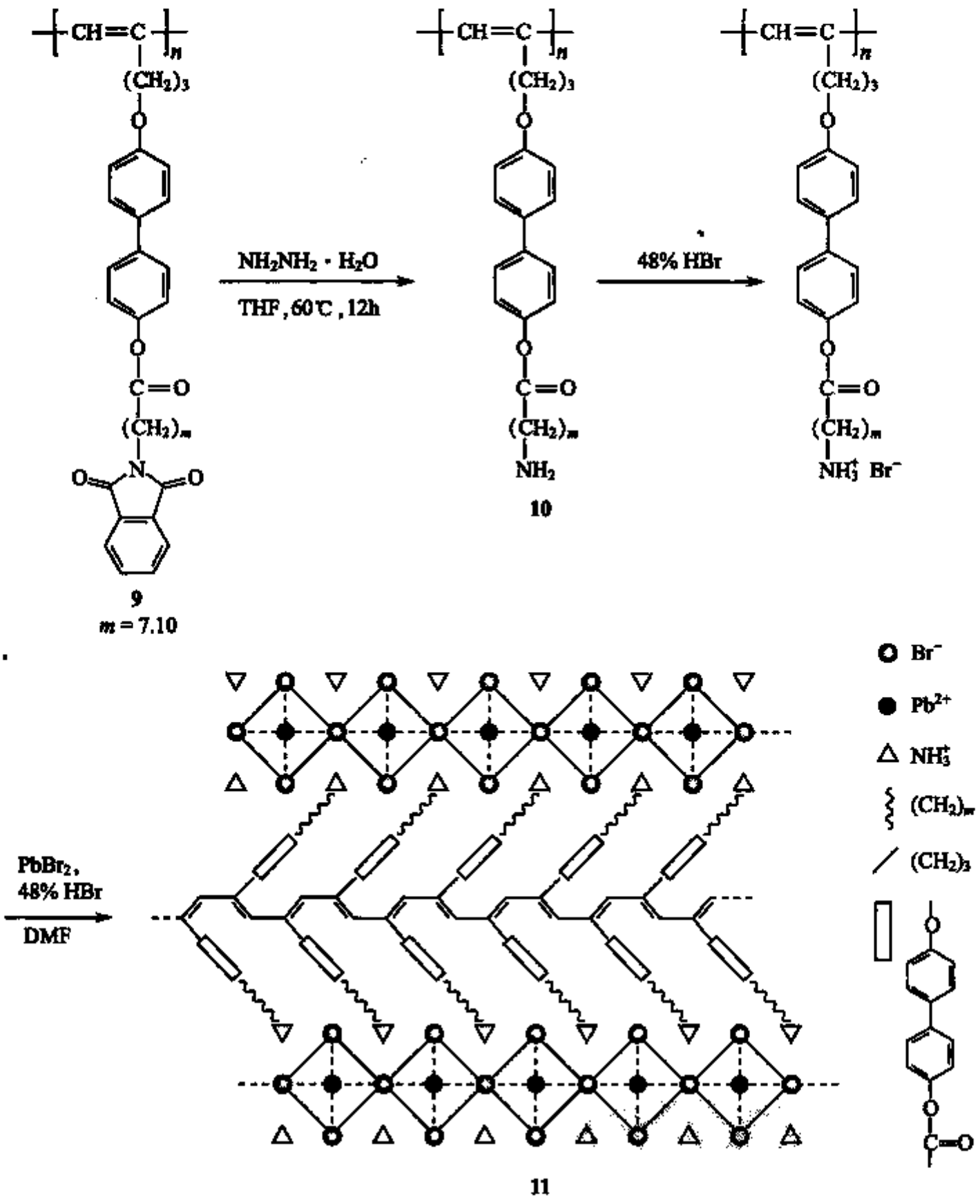


图 3 对位取代聚乙炔/钙钛矿杂化体系反应制备

钙钛矿具有磁性与电性能，当与取代聚乙炔复合后，杂化体系在 374 nm 给出强烈发光，其量子效率随间隔基增长而增大。聚合物提供了可溶性，钙钛矿诱导聚乙炔链沿着钙钛矿片层取向。美国化学会网站 *Heart Cut* 栏目于 2006 年 7 日对其进行了评述。

胺-胺）（PAMAM）是高度支化具有精致结构的树枝状聚合物。其中

间有可与金属具有强相互作用的空腔。以 PAMAM 作为贵重金属纳米粒子的载体可获得具有独特性能的均相催化剂。但其缺点是难以从反应混合物中分离出来，因而也不能重复使用，限制了其应用。Jian 和 Gao[38]将非均相催化剂-钯/PAMAM 固载在介孔氧化硅 SBA-15 中（图 4）。他们先在 SBA-15 介孔中合成四代 PAMAM，具体方法是：SBA-15 介孔中进行内腔表面氨基化，以丙烯酸甲酯进行迈克尔加成形成氨基丙酸酯，以乙二胺与酯基反应将酯基转化为酰胺，形成端基为氨基的化合物。重复上述步骤获得所需要的 PAMAM。获得内腔接了 PAMAM 的 SBA-15（Gn-PAMAM-SBA-15）

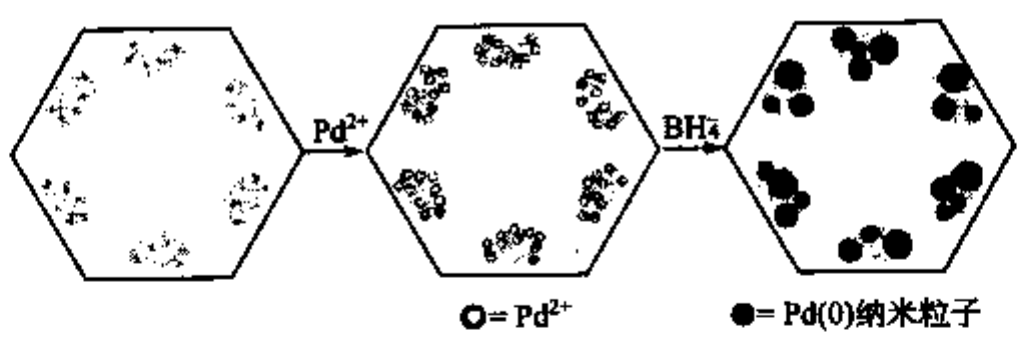


图 4 介孔氧化硅 SBA-15 固载钯/PAMAM 示意图

将 Pd^{2+} 引入 Gn-PAMAM-SBA-15，以 BH_4^- 还原获得 Pd(0)-Gn-PAMAM-SBA-15（n=1～4）。其中，Pd(0) 粒子是分散的，以此作为烯丙基醇加氢催化剂，其活性和选择性与 PAMAM 的代数密切相关。Pd(0)-Gn-PAMAM-SBA-15 与 Pd(0)-Gn-PAMAM 相比，纳米粒子团聚的可能性大为降低。PAMAM 在起稳定金属纳米粒子作用的同时，还改善了催化活性中心本身及反应物到达活性中心的环境。Pd(0)-Gn-PAMAM-SBA-15 很容易回收，可多次反复使用，可在空气中保存一个月仍保持高催化效率。美国化学会网站 *Heart Cut* 栏目于 2006 年 2 月 20 日对此结果进行了介绍评述。

3.2 有机聚合物/碳纳米管杂化体系

有机聚合物/碳纳米管杂化体系的研究是最近广泛受到重视的研究课题，碳纳米管增强聚合物基体是其走向实用化的一个重要途径，但还有许多问题需要解决，如碳纳米管的均匀分散与取向、与基体聚合物的界面结合等。

Xie（解孝林）等[39]将聚苯乙烯（PS）接枝到多壁碳纳米管（MWNTs）上，探讨了杂化体系有序结构，研究了自组装行为。他们先将 MWNTs 以烯丙基修饰，以自由基聚合制备 PS-*g*-MWNTs。研究表明，碳纳米管上每 100 个碳有一个接枝点，此杂化聚合物数均相对分子质量为 9800，因此碳纳米管外刷状 PS 厚度为 8～10 nm，其热稳定性与玻璃化转变温度均比纯聚合物的高。其溶液在玻璃基片上随着溶剂蒸发杂化聚合物自组装形成刷状刚棒，形成纳米针，其长

度和直径随溶液浓度增加而增大。当对 PS-*g*-MWNTs 加压成型时，MWNTs 能均匀地分散到 PS 中，因 PS 链缠结而形成环形或星形网络状。美国化学会网站 *Heart Cut* 栏目于 2006 年 7 月 31 日对此结果进行了报道。

Li（李子臣）等[40]与陈立桅合作，研究了用高分子在水中实现单壁碳纳米管（SWNTs）完全分散。SWNTs 原料一般均是与其他组分复合形成束状聚集体，在进行 SWNTs 加工与分离时需要将 SWNTs 分散在溶剂中。DNA 可使 SWNTs 分散。他们用可控自由基聚合 RAFT 方法，合成了侧基带芘的苯乙烯-马来酸酐交替共聚物，作为 DNA 类似物，观察到其在分散 SWNTs 方面比 DNA 好。由于苯乙烯-马来酸酐交替共聚物是合成高分子，可通过聚合与侧基功能化反应实现结构与功能调控，不仅为 SWNT 的高效分散的优化提供了新方法，而且为多功能 SWNT 分散提供了新表面活性剂。Li（李子臣）等[41]还以聚（苯乙烯-alt-马来酸）（PSMA）作为表面活性剂在液相合成实现了 SWNT-金属纳米组装，先将 SWNTs 浸入含有 PSMA 碱性水溶液中，加入 $PtCl_2$ 溶液混合后，在室温放置，然后加入 $NaBH_4$ 获得 SWNT-Pt 纳米组装体。这种 SWNTs/金属纳米粒子复合体系比其各自组分具有更多优点。美国化学会网站 *Heart Cut* 栏目于 2007 年 1 月 17 日对此结果进行了报道。

碳纳米管具有直径小、纵横比高、力学性能优异和导电性高等特点，以此为增强剂的高分子复合材料具有优异的电磁屏蔽性能。聚合物基电磁屏蔽材料比金属材料具有以下优点：低密度、抗腐蚀和易加工。Chen（陈永胜）等[42]制备了单壁碳纳米管/环氧树脂复合材料，研究了这种高分子复合体系的电磁屏蔽性能。该体系因采用单壁碳纳米管，SWNTs 含量为 15%（质量分数）时电磁屏蔽性能最优，在 10MHz 波段 SE 为 49dB，在 500MHz 至 1.5 GHz 波段为 15～20dB，适合移动电话的电磁波范围。另外还考察了缺陷、纵横比对电磁屏蔽性能的影响。

Xu（徐敏）等[43]基于溶胶-凝胶方法制备聚合物/碳纳米管复合材料。先使碳纳米管（MWNT）和聚氨酯（PU）分别带有硅烷偶联剂基团，二者混合后经化学键结合，形成 PU/MWNT 复合体系，实现均匀分散，体系透明。在 MWNT 含量为 0.1%（质量分数）至 0.5%（质量分数）时，复合体系力学性能已经有明显提高，显示了 MWNT 对 PU 的增强效果。例如，MWNT 为 0.5%（质量分数）时，抗张强度从纯 PU 的 22MPa 增长为 35 MPa，杨氏模量从 9.7MPa 增长到 36MPa，分别增大 150%和 400%。此复合体系还具有非常好的光限幅性能。

因单壁碳纳米管（SWNTs）非常优异的力学性能，认为它是地球到太空电梯缆绳的候选者。高分子科学家在 SWNTs 增强塑料方面已做了许多研究。难题是如何增大高分子在碳纳米管表面接枝密度。Lu（卢红斌）等[44]用将聚合物接枝到 SWNTs 上的方法，制备了高密度接枝聚合物 SWNTs，发展了有望解决此问题的巧妙方法。他们制备了两种可反应分子：一种是高相对分子质量嵌段共聚

物 M_n = 47 600（**12**），由聚苯乙烯和氯甲基取代聚苯乙烯链段组成；另一种是苯乙炔取代 SWNTs（**13**）。聚苯乙烯链上的氯甲基与碳纳米管上的苯乙炔两种功能基间在温和条件下的偶联反应给出聚苯乙烯接枝 SWNTs（图 5），其接枝率高达 81%（质量分数）。使其能很好地溶解在有机溶剂中，也能均匀地分散在聚合物基体中。研究表明，SWNTs 间没有发生交联。

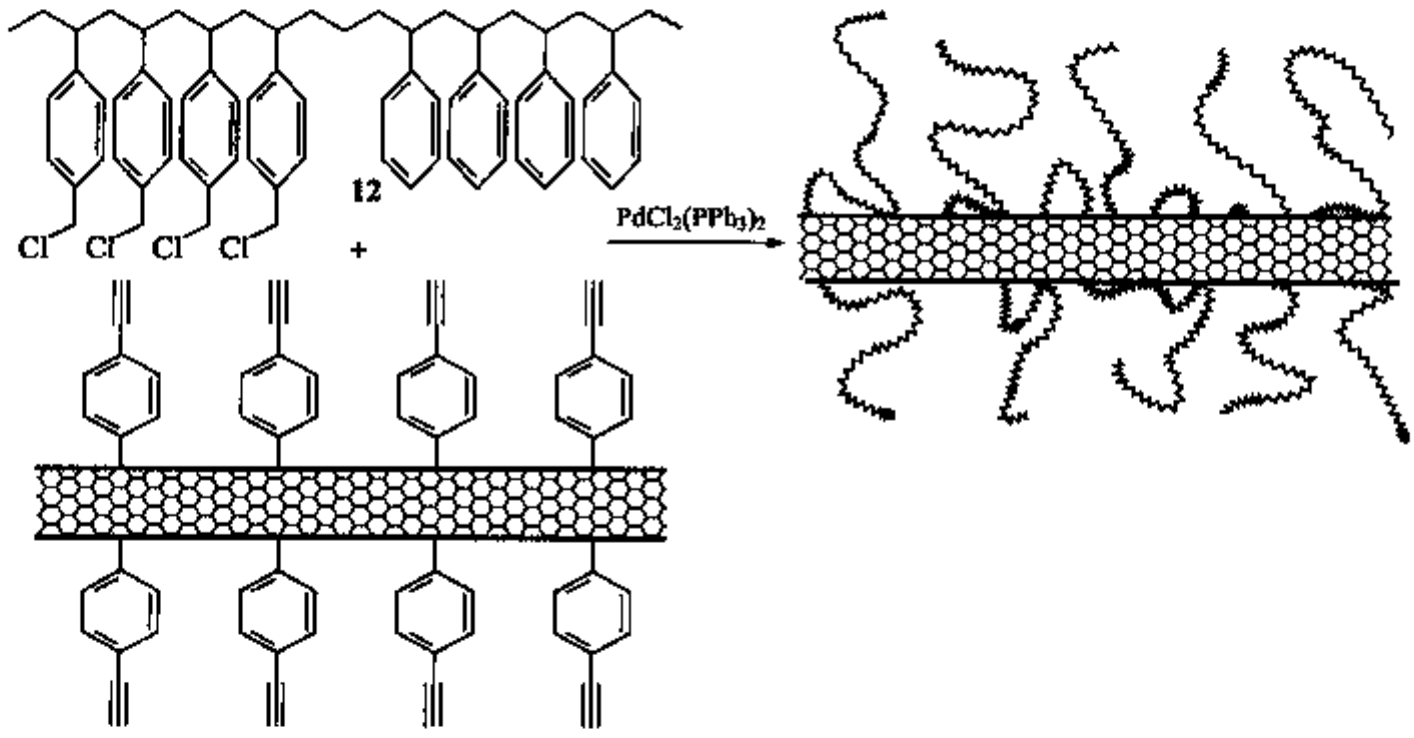


图 5 单壁碳纳米管接枝聚苯乙烯路线图

这种高接枝密度有利于应力传递和链缠结，形成高强度 SWNT/聚合物复合材料，即使是 SWNT 含量很低时，如 0.06%（质量分数）SWNTs，复合材料抗张强度与弹性模量分别比聚合物本体增长 82%和 78%。文章发表后美国化学会网站 *Heart Cut* 栏目于 2007 年 6 月 11 日给予评述介绍。

Pluronic（PEO-PPO-PEO 三嵌段共聚物）是一类具有生物相容性、可溶于水的非离子型大分子表面活性剂，Wu（吴水珠）等[45]利用 Pluronic 共聚物既分散 SWNTs 又与 α-CD 形成包合物的双重作用，获得均匀分散的单壁碳纳米管（SWNTs）超分子凝胶。以 α-CD 水溶液与以 Pluronic 共聚物稳定化的 SWNTs 水溶液分散获得这种杂化水凝胶。超分子凝胶的结构与性能研究表明，引入分散均匀的 SWNTs 对聚合物结构和形貌没有明显影响，但改变了凝胶化机理。获得的杂化水凝胶在剪切变稀和可逆温度响应性能方面保持了超分子凝胶的基本特征。SWNTs 的引入显著加速了凝胶形成，但杂化凝胶的最终黏度与储能模量随 SWNTs 加入量的增加而减小。

电场响应改变形状的聚合物复合体系可用于人工肌肉、电磁波吸收等功能新材料，为了不超越击穿电场获得大应变，材料需要具有高介电常数和大弹性能量

密度。常用高分子介电常数较低（ε～3），以碳纳米管复合提高柔性聚合物介电常数成了具有吸引力的途径。Dang（党智敏）等[46]以湿-化学方法制备了新型TFP-MWNT/含氟聚合物（PVDF）纳米复合材料。通过3，4，5-三氟溴苯对MWNTs进行化学反应修饰获得三氟苯MWNTs（TFP-MWNTs），可很好分散在DMF中，与PVDF的DMF溶液混合后，以超声处理、加热除去溶剂，热压形成盘状。TFP-MWNTs与PVDF复合后分散很好，TFP-MWNTs处于无规分布状态，MWNTs对PVDF结晶有明显促进作用。当FP-MWNT含量接近逾渗值时（体积分数为0.08%左右），TFP-MWNT/PVDF纳米复合材料保持了聚合物基体的柔韧性，介电常数却远比PVDF高（ε～8000）。这种高介电常数源自逾渗MWS效应，此时游离电荷载体被固载到TFP-MWNTs与PVDF内部界面。MWNTs p轨道可为游离电子提供大的区域，TFP-MWNTs中的强亲电氟基可增强MWS效应。可获得在很宽温度范围内具有高介电常数的新材料。

以离子液体为介质，制备出了再生纤维素/碳纳米管复合纤维，该纤维具有力学性能优异、高温模量保持率高以及热烧蚀残炭率高等特点。以离子液体为介质，以研磨方法将多壁碳纳米管（MWCNT）均匀分散在离子液体AmimCl中，制备纤维素/MWCNT的离子液体溶液；再通过干喷-湿纺技术，以水为凝固浴，制备出再生纤维素/MWCNT复合纤维，获得一系列不同含量MWCNT的复合纤维[47]。这种复合方法无须对MWCNT进行先期表面改性，其中离子液体既是纤维素的溶剂又是MWCNT的分散剂。干喷湿纺过程有效地提高了MWCNT在纤维素基体中的取向。与再生纤维素纤维相比，复合纤维的力学性能得到显著提高，同时具有良好的高温模量保持率以及较高的热烧蚀残炭率。在此纤维中，MWCNT在纤维素中分散均匀、取向度高，因纤维素/MWCNT之间较强的相互作用，此复合材料的力学性质和热稳定性得到显著改善。在加工条件改进优化后，可获得性能更加优异的再生纤维素/MWCNT复合材料纤维。该技术对于制备纤维素基碳纤维与功能性纤维素纤维，具有潜在的应用前景。

Liu（刘天西）等[48]在黏土片表面生长碳纳米管，形成独特的三维纳米杂化增强剂，即每个二维黏土片层与上连接有许多一维纳米管，可作为聚合物/纳米增强剂复合材料。该方法简便易行、低成本并能宏量制备。具体步骤是以Fe_2O_3粒子插入黏土片层形成剥离的黏土纳米微结构，然后在黏土上生长碳纳米管，无须纯化过程。更为重要的是碳纳米管和黏土片层的协同增强效应、在高分子本体中的均匀分散和强相互作用，导致复合体系的性能明显提高。例如，通过简单的熔融复合获得的尼龙6/碳纳米管-黏土复合体系力学性能提高非常明显。与纯尼龙相比，含1%（质量分数）碳纳米管-黏土的尼龙6/碳纳米管-黏土复合体系抗张模量和强度分别提高290%和150%。

3.3 聚合物纳米微结构

一维纳米材料，如纳米线、纳米带、纳米棒、纳米管和纳米纤维等，因为其独特的性能和广泛的潜在应用前景而备受关注。

利用在聚合反应过程中原位形成的三乙基氯化铵纳米棒做模板，获得了聚磷腈纳米管[49]，聚合是以六氯环化三聚磷腈与 4，4′-双酚苯砜为单体，在超声波场作用下进行。环状三聚磷腈-4，4′-双酚苯砜共聚物逐渐发生交联并形成纳米粒子，纳米粒子黏附到三乙基氯化铵纳米棒上，粒子间继续发生交联，形成三乙基氯化铵为核/聚合物为壳的结构，聚合完成后经水洗去三乙基氯化铵后，得到聚合物纳米管，其外部直径在 30～60 nm，内径为 5～10 nm，外表具有 10～50 nm 的球形凹凸结构。通过改变聚合条件与参数，可以调控聚合物纳米管的直径与长度。

在众多纳米材料的制备方法当中，静电纺丝法可以大规模制备微纳米纤维，该方法具有实验装置简单、生产成本低、制备材料广泛、纳米结构多样化等优点，通过各种改进方法可以得到纳米线、纳米管、多孔纳米管以及多组分纳米线等结构。静电纺丝法制备的纳米纤维通常为无序结构，而在很多领域的应用要求纳米结构规则有序，因此大规模制备纳米纤维规则结构备受关注。

Hou（侯豪情）等[50]以刚性棒状聚酰亚胺类聚合物 BPDA-PDA PI 制备了电喷纺纳米纤维高强度毡，BPDA-PDA PI 由 BP-PAA 高温热处理获得。由取向电喷纺 PI 纳米纤维高性能制备的无纺毡抗张强度高达 664 MPa，抗张模量 15.3 GPa，断裂伸长 5%，而非取向无纺纤维毡抗张强度高达 241 MPa，抗张模量 5.8 GPa，断裂伸长 5.2%，这种高性能无纺纤维毡有望用于防护服或耐热过滤材料。

Jiang（蒋兴宇）等[51]采用新纺丝方法——磁场控制电纺丝来制备规则排列电纺丝。该方法在传统的静电纺丝装置中加入了两块平行排列的永磁铁。在高分子溶液中加入磁性纳米颗粒，将溶液磁化；磁化的高分子溶液在高电压的作用静电纺丝形成含有磁性粒子纳米纤维；纤维在磁场下顺着磁力线的方向排列，因此形成了平行排列的纳米纤维阵列。可用多种基底接收纺丝。通过用同一基底多次承接还可以得到各种可控的纳米结构，如矩形、平行四边形等。

平行排列的电纺丝以及纳米有序结构可以作为软刻蚀技术中的模板，期望能够在简单结构制备方面代替只能在超净间才能完成的费用昂贵的光刻模板。有序的静电纺丝还可以作为细胞培养的基底，诱导神经元细胞、肌肉细胞、血管内皮细胞、干细胞等的定向生长分化，为组织工程提供支架材料。

3.4 共轭高分子纳米结构

微/纳米结构的导电聚苯胺在分子导线、传感器、人工肌肉、微波吸收、电

磁屏蔽等领域有着广泛的应用前景，但是尺寸、形貌以及性能可控的导电聚苯胺纳米结构的制备是实现它们在技术上应用的关键。Wan（万梅香）等[52]在其所独有的“无模板”法制备微/纳米结构制备导电聚苯胺（PANI）聚合物的研究基础上，在没有添加任何有机或无机酸掺杂剂的条件下，通过改变氧化剂的氧化还原电位，可定量控制 PANI 纳米纤维直径。PANI 纳米纤维直径随氧化剂氧化还原势能增加而增大。纳米纤维中 PANI 是以掺杂导电态碱式苯胺形式存在的。成功实现了导电聚苯胺纳米纤维尺寸的可控制备，并总结出定性的经验公式，为导电聚合物纳米结构的自组装和可控制备发展了简单、易行的方法。

随后，他们在可控制备多功能化的导电聚苯胺空心微球方面取得新进展[53]。他们选择有机氟磺酸为掺杂剂，用无模板法制备了具有仿红毛丹结构的空心聚苯胺微球，并提出了自组装机理：分别以氟磺酸的球形胶束和苯胺盐胶束为模板的协同效应。该导电聚苯胺空心微球表现出优异的超疏水性能，不仅提高了导电聚苯胺的导电率的稳定性，而且还能保护腔体中的生物材料等不被污染和破坏。该聚苯胺空心微球在生物、药物等无能量损失传输、微反应器、可控分离和释放等领域具有广泛的应用前景。该文被选为《先进材料》的封面文章。

发展了制备 PANI 纳米管的新的化学模板方法[54]。通过改变氧化锰模板形貌简单方法，就能精确控制 PANI 纳米管的直径、长度和拓扑结构等。还观察到锰钾矿的 β-型和 γ-型结晶都适合 PANI 的合成模板，此方法可用于制备共轭聚合物纳米结构。

光学活性的导电聚苯胺因其在手性识别、手性分离和生物传感等领域有较大的应用前景而备受青睐。近年来，研究人员在一维导电聚苯胺纳米材料的制备方面取得了较大的进展，但是制备形貌可控的光学活性的螺旋聚苯胺纳米纤维仍然是一个难题。

Wei（魏志祥）等[55]以光学活性的樟脑磺酸为掺杂剂，通过改变掺杂剂与单体的比例，实现了导电聚苯胺的形貌从超支化的纳米管到纳米纤维再到螺旋纳米纤维的转变。当用 D 型的樟脑磺酸（D-CSA）为掺杂剂时得到了右旋的聚苯胺螺旋纳米纤维；反之，用 L 型的樟脑磺酸（L-CSA）为掺杂剂得到了左旋的聚苯胺螺旋纳米纤维。左旋和右旋的纳米纤维的紫外光谱是相同的，但二者的圆二色谱图成明显的镜像关系。该螺旋纳米纤维有望在手性识别与分离、纳米生物传感器上得到应用。

Yang（杨万泰）等[56]以化学氧化聚合获得了聚吡咯纳米线网络或纳米粒子，纳米线直径为 60～90 nm，产率高于 90%。特殊之处是使用了多元有机酸作为掺杂剂、以六癸基三甲基溴化铵为表面活性剂，详细考察了各种聚合反应条件对产物形貌的影响。美国化学会网站 *Heart Cut* 栏目于 2006 年 12 月 4 日对其进行了报道。

4. 高分子自组装

4.1 超分子组装

螺旋状超分子聚集体的研究报道多以手性分子为自组装构筑单元，而很少有非手性分子形成的螺旋组装体。Lu（卢然）等[57]以非手性盘状分子自组织形成手性有机凝胶。盘状分子由三芳基苯为核、每个芳基带有三个长链烷氧基（如十二碳烷）。盘状分子在非极性芳香烃、脂肪烃及卤代烃溶剂中形成有机凝胶，其形貌随烷氧基的不同而变化。这种超分子自组装主要由分子间氢键和 π-π 相互作用驱动，螺旋构象是组装过程中芳香基团核与烷氧基支链协同手性诱导而形成的。这些盘状分子溶液发光较弱、凝胶发光很强，表现出非同寻常的因聚集而产生的发光增强。美国化学会网站 *Heart Cut* 栏目于 2006 年 3 月 20 日对该文章进行了介绍评述。

共聚物自组装可呈现丰富的超分子结构。所用的共聚物大多数为嵌段结构，其制备为苛刻反应条件下的多步合成，而无规共聚物、均聚物则很容易制备但不易发生自组装而形成有序聚集体研究。Jiang（江明）等[58]利用环糊精（CD）与金刚烷基（ADA）间在水介质中包合作用作为构筑聚合物胶束的驱动力，通过带环糊精侧基的甲基丙烯酸酯均聚物（PGMA-CD）和带金刚烷基丙烯酸酯与叔丁基丙烯酸酯无规共聚物（PtBA-ADA）的自组装形成具有独特结构的胶束。以疏水核 PtBA-ADA 与亲水壳层 PGMA-CD 构成的胶束因环糊精在壳层而表现出独特性能，CD 的羟基进行交联反应后，核/壳间的非共价键允许将核很容易地除去，使此胶束可转变成 PGMA-CD 交联网络状的空心囊泡，就形成具有多级空腔的胶束，其中心空腔是亚微米尺度，表面具有许多尺寸为 0.7 nm 的环糊精微空腔。这篇全文文章发表后美国化学会网站 *Heart Cut* 栏目于 2006 年 5 月 1 日对其进行了介绍和评述。

4.2 环境敏感响应大分子组装

Ding（丁建东）等[59]在 PLGA-PEG-PLGA 及其衍生聚合物研究中，意外发现不同端基对该类聚合物宏观自组装行为有显著影响。在所进行实验的温度范围内 PLGA-PEG-PLGA 三嵌段共聚物呈现溶胶状态，而端基为乙酸酯或丙酸酯的共聚物随着温度变化呈现可逆的溶胶-凝胶转变，端基为丁酸酯或丙酸酯的共聚物在水中形成沉淀。聚合物中端基很小的变化不仅能调节自组装纳米结构，而且能经大尺度自组装调控宏观聚集态。对物理凝胶化和化学组成之间关系加深了理解，为通过分子设计制备新型可注射生物材料和智能器件提供了新方法。

Jiang（江明）等[60]报道了光控胶束化、光控胶束-空心囊泡转变高分子自组装体系。采用4-乙烯吡啶-4-偶氮苯基马来酰苯胺共聚物（AzoMI-Vpy）与双端羟基聚丁二烯(CPB)在共同溶剂中复合，羟基与吡啶基间可形成氢键，形成类似于接枝了CPB的AzoMI-Vpy梳状氢键复合物。偶氮苯在紫外光照时可发生稳定的反式结构向顺式结构的异构化，导致AzoMI-Vpy极性增大、溶解性降低，趋向于沉淀。但由于氢键作用使CPB包覆在AzoMI-Vpy外从而形成核壳胶束，避免了宏观沉淀；以可见光照射时，导致偶氮从顺式向反式结构的转变，可使核壳胶束消失，这种光控胶束化可反复重复；在用1，4-二溴丁烯使核壳胶束核区域内吡啶发生交联后，这种胶束在以可见光照时从核壳胶束变成了空心囊泡，此时核层与溶剂作用增强，发生溶胀。这种胶束-空心囊泡的转变也是光控可逆的。

以基于PEG的大分子引发剂通过ATRP聚合方法合成了PEG-PGMA-PDEA三嵌段共聚物[61]，聚乙二醇-*b*-聚甲基丙烯酸甘油酯-*b*-聚甲基丙烯酸（2-二乙胺基）乙酯（PEG_{113}-$PGMA_{50}$-$PDEA_{65}$），以不同量的月桂酰氯与三元嵌段共聚物反应，5%～50%的甲基丙烯酸甘油酯重复单元转变成了甲基丙烯酸-3-月桂酸甘油酯，得到了PEG-(PCGMA-*co*-PGMA)-PDEA，其侧基中的月桂酸酯基团可发生光交联反应。这些共聚物都可溶于酸性水介质，在加入NaOH后，在pH为7～8时发生胶束化，形成洋葱形胶束，PDEA为核、PCGMA-*co*-PGMA为内核、PEG为外冠。以停止流动激光散射法在pH为3～10的范围研究此胶束化动力学过程，并与PEG_{113}-$PGMA_{50}$-$PDEA_{65}$进行比较，在紫外光照下，月桂酸酯基团发生壳层内交联，形成PCGMA-*co*-PGMA壳层，这时处在核层中的PDEA具有可逆的pH响应行为。这种pH响应溶胀与收缩程度及其稳定性主要取决于光交联反应程度，以停止流动法研究了三嵌段聚合物胶束光交联前后的解离动力学，当交联度＞20 mol %时，壳层交联胶束在pH变化时非常稳定。

Shi（史林启）等[62]研究了聚叔丁基丙烯酸酯-*b*-聚异丙基丙烯酰胺（PtBA-*b*-PNIPAM）聚叔丁基丙烯酸酯-*b*-聚4-乙烯基吡啶（PtBA-*b*-P4VP）复合体系形成的胶束，观察到了该胶束表面具有对温度、pH双重响应的通道。在所形成的胶束中，核为PtBA聚集形成的球形；壳层为PNIPAM和P4VP复合形成的，在酸性室温条件下，这两种聚合物嵌段均呈伸展状，核磁谱能观察到两种聚合物的侧基；当保持酸性不变而升高温度的条件下（50℃），PNIPAM变成不溶，其侧基在核磁谱上消失，此时P4VP微区形成通道；在改变pH至碱性保持室温条件下，P4VP发生蜷缩其侧基特征峰在核磁谱上消失，PNIPAM微区形成通道。通道的尺寸和透过率可通过改变嵌段聚合物组成和改变环境来调控，这种具有通道的胶束有望用于释放载体。

Xu（徐坚）等[63]观测到了丙烯酰胺-丙烯酸无规共聚物凝胶的透明/不透明转变，此共聚物在低温时是白色不透明的，而在温度升高时变为透明，此过程与

温度变化速度有关，快速升温时逐渐变成透明而慢速升温时突然发生变化。温度变化时水凝胶同时发生溶胀或坍塌。这些变化过程都是可逆的。这些转变的驱动力可归结为水凝胶中氢键的形成或解离。凝胶网络的非均相性是导致在温度变化时可逆转变的原因。聚合体系单体、引发剂和交联剂用量对这些转变均有影响。在水凝胶中有限区域氢键的形成与解离与网络结构有关。鉴于温敏溶胀与塌缩性能，此水凝胶可望用于药物控制释放。

利用层层组装技术构筑的聚电解质复合物多层膜在生物医用领域，如药物传递、基因传递、组织工程中具有广泛的应用，是生物医用高分子材料的前沿和研究热点。聚电解质复合物多层膜的降解近年来引起人们极大的兴趣，文献报道的方法包括应用水解降解的聚阳离子和酶降解的聚阳离子。Zhuo（卓仁禧）等[64]设计、合成了主链重复单元含有硫硫键的新型聚阳离子，与聚阴离子质粒 DNA（pRE Luc）通过静电相互作用制备聚电解质多层膜。该多层膜在制备和储存过程中非常稳定。利用硫硫键在还原条件下还原裂解的特点，成功实现多层膜的降解和质粒 DNA 的可控、持续释放。

在上述工作基础上，Zhuo（卓仁禧）等[65]还在以石英为基板，制备离子型交替多层复合膜时，以聚苯乙烯磺酸钠为聚阴离子，聚阳离子是两种聚合物的混合物，其中一种是还原裂解型的含双硫键聚正离子，将所形成的膜浸入二硫苏糖醇时，还原裂解型聚正离子裂解成小分子，所形成的小分子和原来与还原裂解型聚正离子形成复合物的聚负离子从多层膜中释放，膜中的非还原裂解聚正离子和聚负离子发生重排，形成纳米多孔聚电解质复合物膜。膜孔在水、pH 为 7.4 和 pH 为 5.0 的缓冲溶液中非常稳定。其优点是：简便、条件温和、有效。与其他已有模板方法不同之处在于，不需要在模板去除前、后进行多层膜的交联，这为制备非交联、稳定多孔聚电解质复合物膜的提供了新方法。这种多孔聚电解质复合物膜有望在药物控制释放与组织工程、催化、分离、光电学等领域得到广泛应用。2007 年 5 月 14 日美国化学会网站 *Heart Cut* 栏目对其进行了介绍评价。

Ji（计剑）等[66]报道了一种聚电解质层-层组装制备类荷叶表面的简易新方法。以微晶石英天平等方法观察到聚丙烯酸/聚乙撑亚胺层-层组装中的指数增重、增厚现象，聚电解质层-层组装可同时形成微米、纳米多层次结构，在 Ag^+ 存在时尤为明显，后者的表面拓扑结构类似于荷花叶面结构。当以化学气相沉积方法二十三氟取代癸烷基三乙氧硅烷对这种膜表面处理后，观察到接触角为 172°＋1.5°，滚动角为 6.5°，而层层组装中无 Ag^+ 的则分别为 131.2°＋1.6°、30°。对应的表面均方根粗糙度分别为 848±96 和 491±65。

对 AB 型嵌段共聚物和 ABA 型三嵌段共聚物在水介质中的自组装已有大量研究工作。但对 ABC 型三嵌段共聚物研究很少，其原因是组成的多元化与形貌复杂。景遐斌及其合作者[67]研究了（PEG-*b*-PLLA-*b*-PLGA）在水中的自组装与

无机酸对组装胶束结构的影响。

如图 6 所示，当 pH 为 4.5 时，形成球形胶束（**14**），疏水 PLLA 作为核包覆在内、中性 PEG 链段包裹在核中、中性和酸性亲水 PLGA 链段溶于介质形成冠层。当 pH 为 3.9 时，胶束收缩且粒子发生聚集（**15**）；pH 为 3.2 时，PLGA 变成疏水的，与 PLLA 结合形成核，其结果是球形胶束失去其稳定性产生棒状胶束 **16**。当加入 NaOH 稀溶液时，球形胶束再次形成。短 PLGA 不改变嵌段共聚物的球形聚集态。文章发表后美国化学会网站 *Heart Cut* 栏目于 2007 年 4 月 9 日对其做了评述。

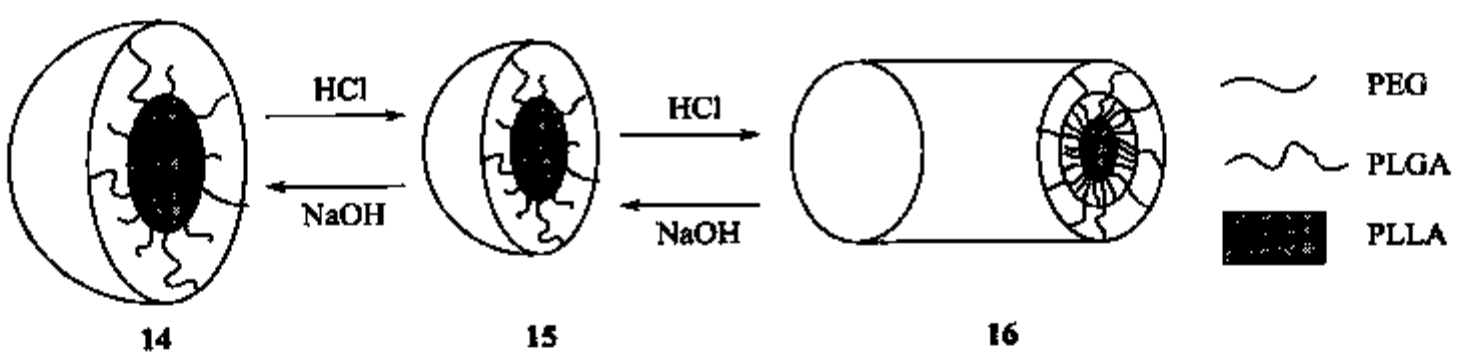


图 6　酸碱对 PEG-*b*-PLLA-*b*-PLGA 三嵌段共聚物组装结构的影响

Liu（刘世勇）等[68]制备了以热敏聚（*N*-异丙基丙烯酰胺）（PNIPAM）为壳、以 Ag 为核的稳定单一分子杂化胶束，此单分子杂化胶束在受热时导致 PNIPAM 壳层收缩，致使相邻 Ag 距离变小，由于 PNIPAM 对 Ag 粒子的锚固和稳定作用，这种单分子杂化胶束在受热/冷却循环中的距离变化造成的空间分布变化是完全可逆的，有望用于传感、催化和光电器件。

Huang（黄晓宇）等[69]以 ATRP 制备了一系列精密设计的不对称类“蜈蚣”共聚物，具有聚丙烯酸酯为主链，亲水性聚乙二醇、疏水性聚苯乙烯为侧链，先以 grafting-through 方法合成了聚甲基醚丙烯酸（聚乙二醇）酯梳状聚合物，然后以 grafting-from 方法合成了双亲性类“蜈蚣”聚甲基醚丙烯酸（聚乙二醇）酯-*g*-聚苯乙烯。在每个接枝点，接有亲水和疏水两种链段，接枝点间距相同。聚苯乙烯是通过 C—C 键连接而不是酯基的，主链与侧链长度都是可控的，相对分子质量分布在 1.24～1.38。以荧光探针技术测定了此共聚物的临界胶束浓度。其形成的胶束为球形。

Zhang（张广照）等[70]研究了双亲性三嵌段聚合物 PS-*b*-PNIPAM-*b*-PS 在水溶液中温度对形貌的影响，初始花形的形貌是由疏水 PS 为核、亲水 PNIPAM 为冠的核壳结构 **17**。带有三硫碳酸酯基团的 PNIPAM 形成外环形，当以 $NaBH_4$ 进行还原反应后，形成星状形貌 **18**，如图 7 所示。

这两种形貌都对温度敏感。当温度升高到 20～50℃，纳米粒子缓慢收缩然后突然分解。因缺少环形相互连接，星形更容易解离。带有 PNIPAM 长链的共

聚物较短嵌段更易塌缩。

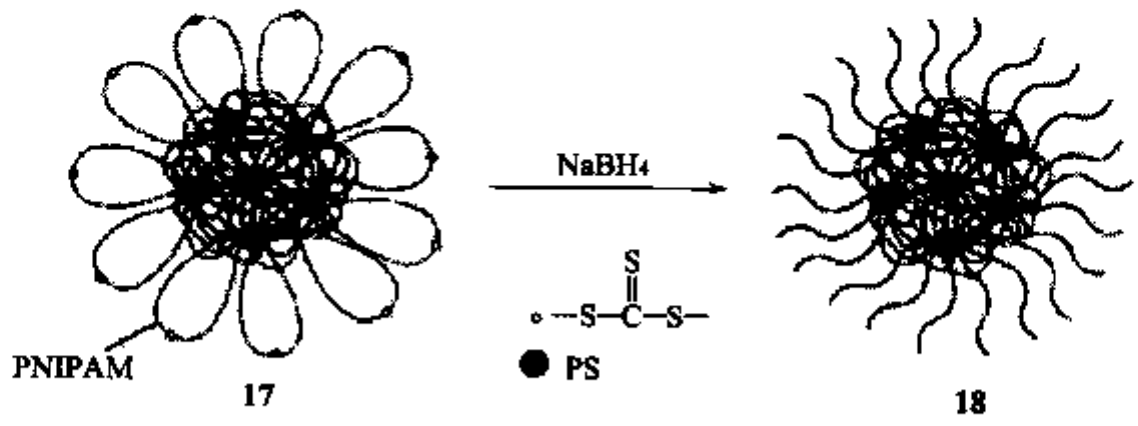


图 7 双亲性三嵌段聚合物 PS-*b*-PNIPAM-*b*-PS 壳层从环形到星状的过程

文章发表后美国化学会网站 *Heart Cut* 栏目于 2007 年 6 月 18 日给予评述介绍。

Liu（刘世勇）等[71]发展了一种新的基于两相界面来制备不对称粒子的方法。利用两嵌段共聚物的某一嵌段接枝无机纳米管，从而得到杂化纳米管。杂化纳米管的外表面包覆一层纳米厚度的疏水层，最外层由线性亲水聚合物链构成，使杂化纳米管能够在水溶液中单独分散。将疏水交联剂（二苯基乙烯，DVB）与疏水自由基引发剂溶解在疏水层中，将亲水单体溶解在水相中。加热后，疏水层中的疏水交联剂 DVB 将发生聚合。由于相分离，疏水层中的聚合物 PDVB 将形成小球。疏水小球逐渐长大并向水/疏水层界面迁移，其顶端逐渐暴露在水相中，引发亲水单体聚合，在小球的一侧形成亲水接枝链，最后形成双亲性不对称粒子。双亲性不对称粒子在水溶液中将自组装形成超胶束。疏水层接近于固体状态，可以抑制疏水小球的转动，从而保证不对称结构的形成；包裹在无机纳米棒（管）表面上的疏水层巨大的比表面积，可用于不对称粒子的高效制备；疏水层的纳米厚度可用于纳米粒子的制备。

Liu（刘世勇）等[72]还报道了可作为自催化纳米反应器的 PNIPAm-*b*-PVim。以 PNIPAM 大分子黄原酸酯通过 RAFT 获得聚（*N*-异丙基丙烯酰胺）-*b*-聚（*N*-乙烯基咪唑）（PNIPAm-*b*-PVim）双疏水嵌段共聚物，这是 PVim 可控聚合的第一个嵌段聚合物，该聚合物对酯化反应具有催化作用，其催化活性可由改变温度或溶剂组成来调整。此聚合物在温度较低时可溶于水。在 PNIPAm 的凝胶化转变温度之上，甲醇/水混合溶剂中的共聚物 PNIPAm 段变成疏水，嵌段共聚物形成稳定胶束，其核为 PNIPAm、其壳为亲水 PVim。以流动停止法测定了在不同温度、不同比例甲醇/水混合溶剂 $PNIPAm_{44}$-*b*-$PVim_{51}$ 对乙酸 *p*-硝基苯酯的催化活性，并与 PVim 均聚物进行了比较。嵌段共聚物的 Arrhenius 曲线在临界胶束温度（cmt）之上表现出显著的上升。在甲醇/水混合溶剂中，嵌段共聚物的催化活性，在 $\varphi_{甲醇}$ 为 0.3～0.5 时取得最大值。

以双亲超支化聚酰胺-胺在多种基体上制备了荧光蜂窝状图案膜，可在很宽的湿度范围进行，膜厚度可通过聚合物浓度在纳米到微米范围进行调节。这种以超分子复合物自组装形成功能有序微孔图案薄膜的方法产率很高、简便易行。Yan（颜德岳）等[73]的这项研究可通过组装扩大结构多样性，为自组装结构功能化提供了新方法。

5. 光电功能高分子

以有机/聚合物发光二极管（OLED/PLED）、有机光伏电池和有机薄膜晶体管（OTFT）为代表的有机光电器件的工作过程都和载流子的迁移有关，如何通过分子设计获得具有不同载流子迁移性质的有机共轭半导体是有机光电材料研究领域的重要科学问题之一。获得高迁移率有机共轭半导体是制备高性能 OTFT 和有机光伏电池的必要条件。由于载流子在有机共轭半导体中的传输常常受限于载流子在分子间的传输，具有高载流子迁移率的共轭分子不仅应具有高度共轭的结构，而且在固态时分子间必须形成高度有序的排列，使分子间具有强电子相互作用。可溶性高迁移率材料通过溶液加工，能体现有机材料的优势。围绕这些方向，近两年大陆学者取得了令人瞩目的进展。

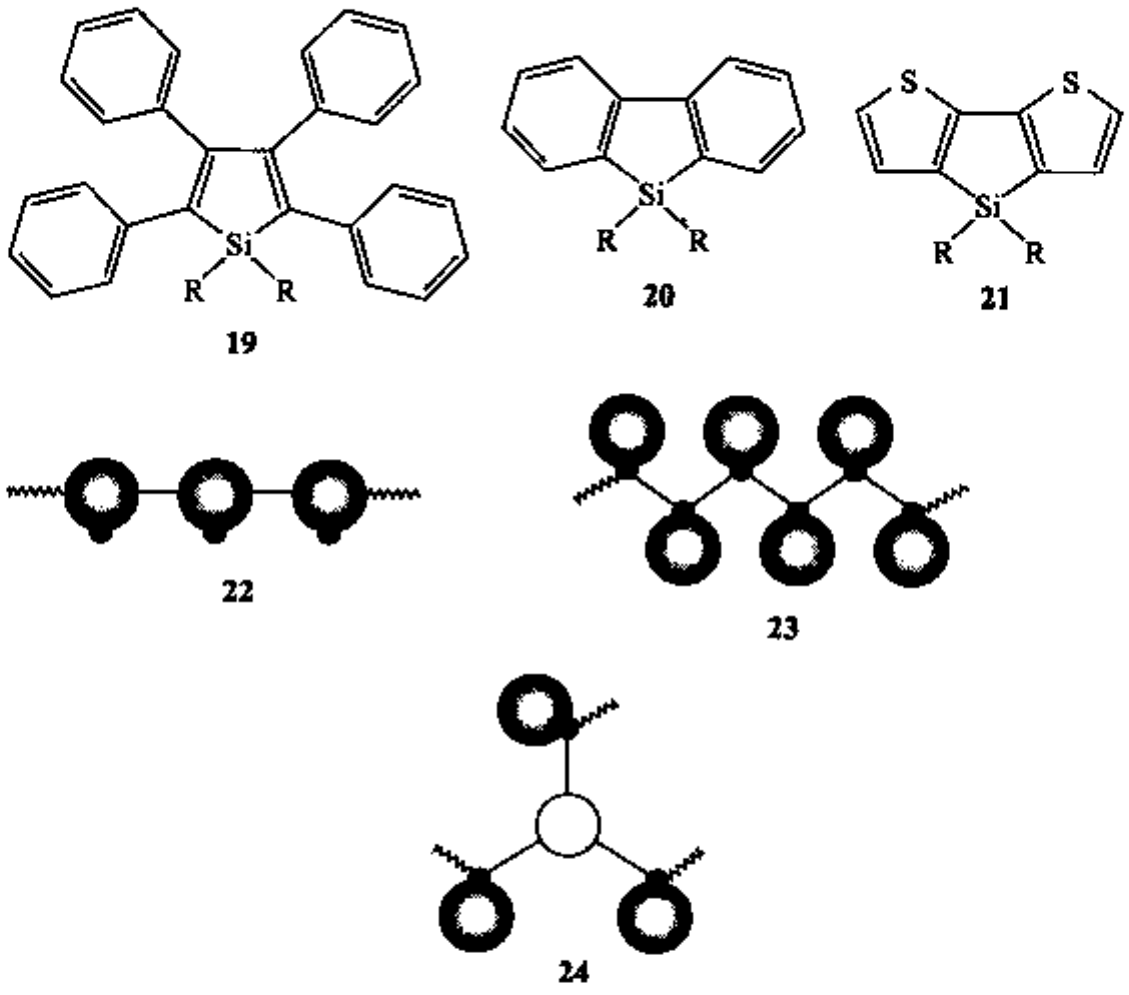
5.1 光电高分子新结构与高性能

硅芴具有许多特殊性能，如固态高效发光、快速电子传输等。已有许多致力于含硅芴聚合物的研究进展。作为最活跃的研究小组之一，Chen（陈军武）与 Cao（曹镛）[74]系统评述了硅芴聚合物的合成与性能研究进展，发表在纪念导电高分子发现 30 周年的专刊上。

制备了如图 8 所示的线形、超支化 π 型（**22**）、σ 型（**23**）和 π-σ 共轭型（**24**）聚硅芴聚合物。其最具意义的特征是能带可调性。以 **19** 为单体的聚硅芴能隙为 1.55 eV，其发色团可作为检测十亿分之一级爆炸物或以其为电子给体作为太阳能电池器件；**20** 为单体的聚硅芴能隙为 4 eV，是所有共轭聚合物中最大的，因其高能级三线态可制备磷光发光二极管，而以 **21** 作为高电荷迁移率 [0.06 $cm^2/(V \cdot s)$] 场效应管。从而使该类聚合物发光波长可从紫外光跨越到可见红光。

蒽是可用于光电子学的最重要的稠环芳香族化合物，其室温单晶电荷载流子迁移率高达 3 $cm^2/(V \cdot s)$。Geng（耿延候）等[75]通过 Suzuki 偶联反应，制备了含五个蒽单元的单分散共轭齐聚物，他们在蒽的 9，10 位引入烷基，通过 2，6 位取代拓展共轭，合成了一系列可溶性单分散齐聚蒽。

以 Sandmeyer 反应从氨基蒽酮制备溴化蒽酮，然后以炔基锂试剂插入共轭炔基，以 $SnCl_2$ 还原得到蒽核。为了进一步进行偶联反应，以 *n*-BuLi 活化然后与



19　20　21　22　23　24

图 8　硅芴单体与不同拓扑结构聚硅芴结构

二氧硼烷处理，在温和的条件下获得单硼酸酯或双硼酸酯。在温和条件下，在 THF 中回流，Suzuki 偶联反应给出双溴化二聚体，进一步偶联给出五聚体。取代基为 C_6H_{13} 的五聚体在常用有机溶剂中溶解度有限，而部分换成 C_8H_{17} 则溶解性能会改善并能够用来进行旋涂膜制备。单晶结构分析显示，炔基几乎处于蒽环平面内，而且基本上不影响相邻重复单元间的二面角，因此这类分子的分子间能形成紧密堆积并赋予很好的固态载流子传输，在薄膜中具有强电子相互作用。对 OTFT 器件的初步研究发现，迁移率可达 2.95×10^{-3} $cm^2/(V\cdot s)$，而且通过薄膜制备条件优化，迁移率有望获得进一步提高，证明了蒽是构造高迁移率有机共轭半导体的理想结构单元。文章发表后美国化学会网站 *Heart Cut* 栏目于 2006 年 4 月 3 日对其进行了介绍评述。

Cao（曹镛）等[76]报道了具有磷光的螯合型共聚物异构体与发光性能。他们通过 Suzuki 偶联聚合使 A-A 型 B-B 型单体聚合形成 2-(1-臭樟脑)吡啶双环铱配合物（PF1-NpyIrm）和 2-(2-臭樟脑）吡啶双环铱配合物（PF2-NpyIrm)。异构体在光物理学、电致发光性能方面有很大的差别。PF1-NpyIrm 磷光发射在 630 nm，而 PF2-NpyIrm 磷光发射在 590 nm，都相应地比单体配合物红移了 20 nm。以 PF1-NpyIrm 制备的发光器件给出高效饱和红光。在电流密度为 38 mA/cm^2 时，最高外量子产率达 6.5%（ph/el)，发光峰在 630 nm（$x=0.65$，$y=0.31$）

处发光亮度在926 cd/m^2。随电流密度的增加，发光效率没有明显衰减，当电流密度提高到100 mA/cm^{2}时，外量子产率仍然达5.3% ph/el。这表明这类螯合聚合物适合磷光聚合物发光二极管发光层。

黄维等观察到，微波促进聚合方法具有快速、便捷和有效的特点，由triazatruxene和芴为单体经微波加热促进的多步偶联聚合获得单分散六臂高分子[77]，此方法可拓展应用到其他共轭星形高分子的制备中。该星形高分子电致发光效率高（2.07 cd/A，EQE 2.0%）、谱带为纯蓝光且颜色稳定。以该聚合物溶液加工制备蓝色LEDs器件给出非常好的性能。

Ma（马玉国）等与Cao（曹镛）[78]合作在设计合成高稳定性和高色纯度的有机小分子蓝光材料方面取得进展。他们合成了具有C3对称的官能化螺环三聚茚，并将其作为刚性骨架，以高效的金属钯催化的Suzuki偶联反应对其进行修饰获得了一系列（四个）三维螺环构筑的有机蓝光分子，其中两种因其刚性三维结构在旋涂成膜时形成均一无定形膜，包含三条刚性稳定且垂直于三聚茚平面的蓝光生色团，从而形成独特的立体三维结构。这些三维分子在固体薄膜状态下给出窄荧光发射峰，色纯度好，该薄膜荧光量子效率最高达67%。同时，螺环刚性的结构设计导致这些分子热稳定性优异（热分解温度大于400°C），在空气中200℃“退火”12 h后，这些聚合物膜的蓝光发射仍保持不变。以这些聚合物制备的OLED在不同开启电压下均给出纯蓝色。他们[79]还合作合成了一系列新型噻吩稠环体系。该体系在多种常见有机溶剂中均具一维组装特性。例如，从二氯甲烷中得到直径为500 nm，长度30～50 nm的一维棒状结构。在不同溶剂中，作者还获得了多种不同的一维及超一维组装体，尤其在四氢呋喃滴膜条件下获得了与菊花非常类似的微米结构。利用该类微米线制备成功单根线的场效应晶体管，其空穴迁移特性很高，空穴迁移率高达0.01 cm^2/(V·s)。

马於光对发光聚合物中顺反异构双键是否一定是缺陷的问题进行了研究，并提出了新见解。聚苯撑乙烯中的顺式双键发光很弱，普遍认定顺式双键为顺式缺陷。他们[80]以实验证明顺式结构不总是不利因素。

他们合成了一系列完全顺式化合物2，5-二苯基-1，4-二苯乙烯基苯的四种衍生物，均属于非共平面的共轭化合物，其溶液的确不具有发光性质，如其中一个分子荧光量子产率（Φ_F）仅有0.2%。当形成固态聚集或结晶时，此化合物变成发强蓝光，Φ_F高达51%。四种分子聚集状态不同、分子间相互作用有差别，从而导致结晶态荧光效率的变化。扭转分子构型使晶态分子间距增大，进而降低从分离分子到结晶态光学性能的差别。在发光二极管等实际应用时，化合物就是处于固态的，这种固态与溶液状态发光行为差别对于设计具有高发光效率的分子与高分子具有重要意义。

5.2 太阳能电池相关有机高分子

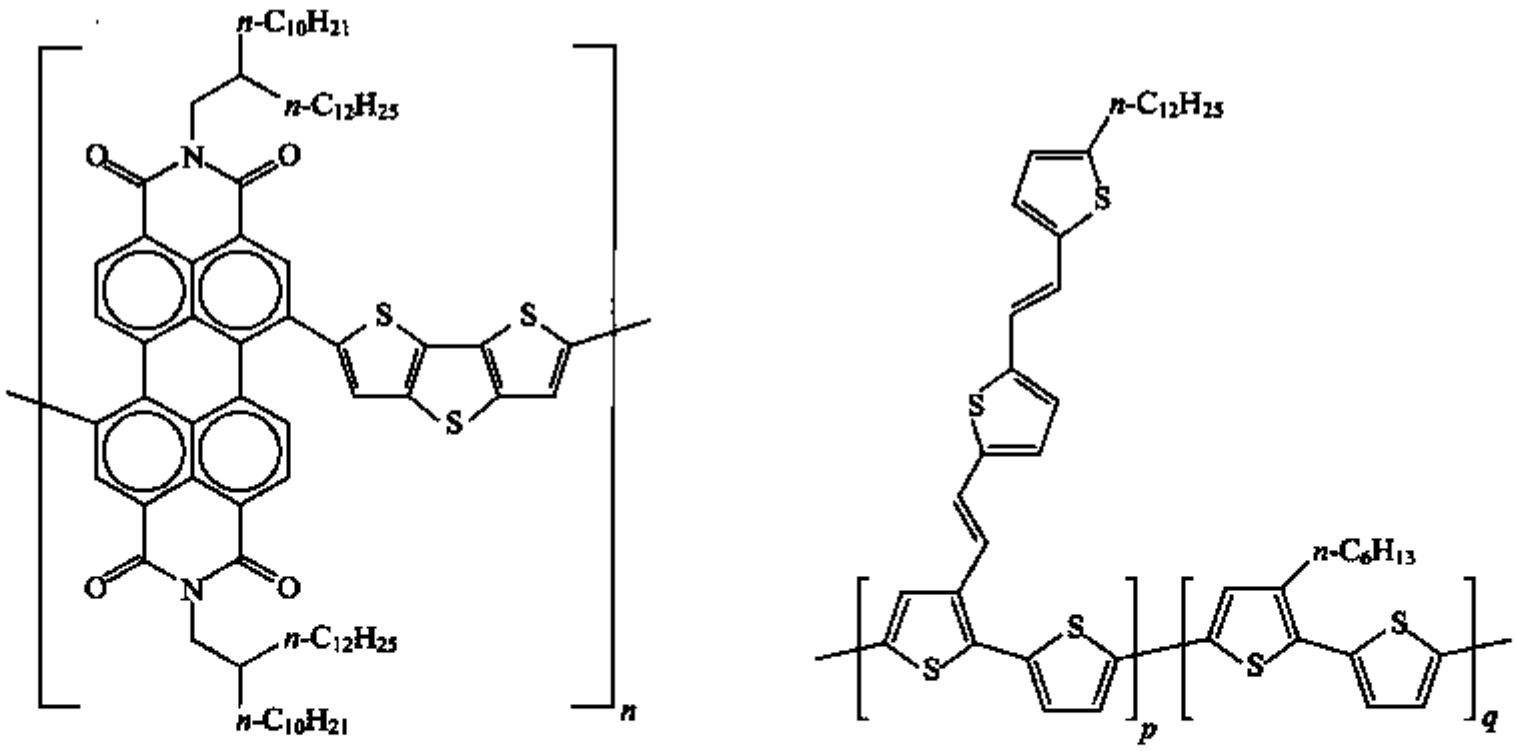
Li（李永舫）等[81]以 GRIM 或 Stille 方法合成了一系列（6 种）带共轭支链（苯撑乙烯或噻吩乙烯支链）的聚噻吩，其吸收光谱有两个吸收峰，分别在 UV 区域和可见光区域，分别对应于侧链与主链 π-π* 跃迁。通过增大共轭支链的长度以及减少侧链聚噻吩主链上带共轭支链噻吩单元的比例，所得到聚噻吩衍生物在 380～650 nm 可见区具有宽吸收和强吸收系数，有望用于聚合物太阳能电池。该聚合物膜吸收光谱比溶液红移 30～50 nm，130℃下对膜退火处理 10 min，吸收光谱会继续红移，其原因是退火使膜结构更加有序，层间距增大。循环伏安实验表明“掺杂”过程是可逆的。

Li（李永舫）等[82]还设计合成了三种带二噻吩乙烯支链的二维共轭聚［双（噻吩乙烯撑）基噻吩］(biTV-PTs，P1、P2 和 P3)，用作聚合物太阳能电池的材料。将其吸收光谱、电化学与光伏打性能与聚（3-己基噻吩)(P3HT）进行了比较，P1、P2 和 P3 在 350～650 nm 有宽而强的吸收峰。P3 在 350～480 nm 范围有很宽的平台峰并具有更强吸收。biTV-PTs 循环伏安图氧化起始和还原比 P3HT 移动约 0.2 V，表明 biTV-PTs 的 HOMO 比 P3HT 低 0.2 eV。用 biTV-PTs 和 C_{60} 衍生物 1-(3-甲氧羰基）丙基-1-苯基-[6，6]-C-61（PCBM）按 1∶1（质量比）复合，制备的聚合物太阳能电池开启电压比 P3HT 约高 0.1 V，这是因为 biTV-PTs 具有低 HOMO 能级。在模拟太阳光（AM 1.5，100 mW/cm²）时，基于 P3 最大能量转换效率为 3.18%，比相同条件下基于 P3HT 的太阳能电池增高 38%（2.41%）。此结果表明二维 biTV-PTs 是很有潜力的光伏打聚合物材料。

另外，该组最近在高迁移率共轭聚合物材料方面也取得了可喜进展，设计和合成了一种带共轭桥联的交联型聚噻吩衍生物，含 5%共轭桥的聚合物的空穴迁移率比不含共轭桥时提高了两个数量级，其光伏性能也有明显提高[83]。

n 型有机半导体材料是构筑有机光电子器件，如发光二极管、场效应晶体管和太阳能电池中活性层的重要材料。相对于 p 型有机半导体材料而言，n 型有机半导体材料比较缺乏，特别是具有高电子迁移率的 n 型导电聚合物更为少见。Zhan（占肖卫）等[84]设计合成了既具有高电子迁移率又具有宽波段吸收的 n 型导电聚合物，并用它构筑了高操作性能的有机场效应晶体管和全聚合物太阳能电池。苝酰亚胺小分子具有低的 LUMO 能级和高的电子迁移率，常用于制备有机场效应晶体管和有机太阳能电池。然而它不能吸收近红外波段的太阳光。另外，稠环噻吩具有共平面结构，有利于分子有序排列和迁移率的提高。把苝酰亚胺和稠环噻吩交替共聚得到了的共聚物（**25**），可宏量加工且具有热稳定性。缺电子酰亚胺和富电子稠环噻吩之间的电子转移把吸收拓展到近红外区域。用合成的聚

合物作为半导体层构筑了 n 型场效应晶体管，它具有高电子迁移率［1.3×10^{-2} $cm^2/(V \cdot s)$］、高开关比（$>10^4$）和低阈值电压（4.4 V）等特点，是溶液加工的 n 型场效应晶体管中性能最佳的器件之一。他们还用这一聚合物作为受体，与聚噻吩衍生物给体（**26**）共混，构筑了全聚合物共混太阳能电池，器件在模拟太阳光（AM1.5，100 mW/cm^2）下的能量转化效率超过 1%，这也是文献报道的全聚合物共混效率最高的太阳能电池之一，使具有实用意义的全塑太阳能电池的研发向前迈进了一步。两种聚合物分子结构如图 9 所示。美国化学会网站 *Heart Cut* 栏目于 2007 年 7 月 16 日对此文进行了评述介绍。



25 **26**

图 9 取代烷基苝酰亚胺和稠环噻吩交替共聚物
与［(3-烷基)噻吩-噻吩］［(3-乙烯撑噻吩)-噻吩］共聚物分子式

结晶性共轭聚合物由于规整的堆砌结构具有更优异的光电性能。其中，聚(3-烷基)噻吩在聚合物场效应管和光伏电池等薄膜光电器件中有巨大的应用前景。聚噻吩晶体中分子主链的两种取向方式，即侧立（edge-on）和平躺（plane-on）。侧立方式的结晶度较高，因此其相应的器件性能也较好。Yang（杨小牛）等[85]通过使用可控溶剂气氛处理的方法成功制备出由聚噻吩平躺片晶构成的大面积均匀薄膜，其中聚合物主链垂直基底取向，通过可控溶剂退火的方式获得了最难获得的第三种取向方式，即分子链直立于薄膜取向（flat-on），相应的晶体尺寸，特别是垂直于薄膜的方向也获得了很大的提高，为该方向上提高载流子传输速度提供了一种有效的解决途径。这一方法有望在要求薄膜纵向高迁移率的器件，如聚合物太阳能电池等上获得应用。该成果发表以后，引起世界同行关注，该文章的点击率在 2007 年 11 月发表论文中排名第 2。

5.3 白光发光高分子

在有机高分子电致发光器件设计中，为获得白光进而实现全色显示，常采用将发蓝色、黄色和红色的多种聚合物（或小分子）共混的方法，但这种“物理掺杂”方法存在相分离和偏压依赖性发光等缺陷。为了解决这些问题，王利祥等采用将多种发光组分通过共价键连接，获得了具有发射白光功能的单一高分子，即在具有蓝色发光性能的聚芴主链上，嵌入少量发红光的组分，在侧基上接少量发绿光的组分。在以此高分子共聚物为单一发光层的发光器件中，在蓝色、绿色和红色区域同时发光，即发光范围覆盖整个可见光区从而实现发白光。这种设计思路被作者称为“化学掺杂”，是获得新型发光功能高分子的新途径，为许多新显示产品，如移动电器的发展提供了可能。发表后该文章[86]被《自然》周刊 2005 年 438 卷 892 页研究亮点栏目进行了介绍与评述。在 2006 年 3 月 10 日的英国皇家化学会的 *Chemical Technology* 栏目和 *Chemistry World* 杂志对文章[87]成果进行了专题评述。

以此聚合物制备的单层发光二极管同时发蓝光、绿光和红光因而其结果是发白光。基于三色基元发白光聚合物的电致发光效率以共聚方法远比共混效果好很多，基于该高分子的单层器件启亮电压 4.0 V，电流效率 7.3 cd/A，功率效率 4.17 lm/W，最大亮度 12710 cd/m^2，色坐标（0.31，0.32），是目前国际报道的最高效的三色白光单一高分子荧光单层器件[88,89]。

此外，从一种主链带有三种发光重复单元（PFO、BT、DBT）的共轭聚合物制备获得了高效白光[90]。曹镛等以 PFO-R010-G018 共聚物制备的器件在 150℃退火 10min，给出了最好的发光器件，其外量子效率为 3.84%（ph/el），发光效率 6.20 cd/A，CIE 坐标（0.35，0.34），而且在很宽的电压范围内此聚合物白色发光色坐标保持很稳定。由于主链上三种发光链段的相互有效分离，从蓝色发光聚芴到红色和绿色能量转移的不完全及从绿色到红色生色团能量转移的受限，导致了三种颜色的发光，从而给出匹配的 RGB 宽波长范围、CIE 坐标理想的白色发光。

5.4 高分子光电器件优化

Cao（曹镛）等[91]研究表明，在带正离子共轭聚电解质的电致发光二极管发光器件中，可通过交换反离子作为调制有机电子传输层性能的直接有效方法。[聚（9，9-双（6′-*N*，*N*，*N*-三甲基铵）-己基）芴] 溴（PF-Br）中的溴离子很容易通过沉淀和清洗被三氟甲基磺酸酯、四（咪唑）硼酸酯和四（3，5-三氟甲基苯基）硼酸酯替代。以 MEH-PPV 作为发光层，Al 作为正极，共轭聚电介质作为电子传层的 LEDs，其性能依次为 PF-BIm_4 > PF-CF_3SO_3 > PF-Br > PF-

BAr_4^F。在含 PF-BIm_4 器件中，发光效率与 Ba 为负极的器件相似。选择合适的反离子就可应用相对稳定的高功函数金属，而对电子注入没有障碍。

Cao（曹镛）等[92]还在季铵盐荧光共轭聚合物电解质 PFNR2 层上，以打印导电 Ag 作为复合负极的简单工艺，简化了 PLED 制备过程。实验结果表明，这种方法特别适于从绿光、红光和蓝发光聚合物制备 PLEDs。以 Ag 胶为负极、P-PPV 和 PFO 为发光层的器件发光效率为 7.8 和电流效率为 4.5 cd/A，可与热蒸镀 Ba/Al 负极相应发光器件的发光效率相当。这种具有可打印负极器件的性能对 Ag 胶的类型和组成特别敏感，有望通过改变 Ag 胶进一步改善器件性能。此技术是至今唯一全打印 PLEDs，为聚合物发光显示和发光器件制备提供了全打印新方法。

Ma（马於光）等[93]报道了用电化学方法制备发光聚合物交联膜，得到的器件发光效率比旋涂法好，在导电玻璃上先涂覆咔唑取代的可聚合芴，然后经电化学聚合形成图案化交联膜，有望发展成新型、简便、快速和经济、实现彩色图案化的一种新方法。

PLED 器件制备中，在发光层加入半导体量子点（QDs）胶体层，就获得半导体量子点发光二极管（QD-LED）。QD-LED 与 PLED 相比，具有发光色纯度高（发光半峰宽窄）、发光颜色可通过控制量子点尺寸大小进行调节等优点。对 QD-LED 的研究引起了薄膜电致发光器件和半导体纳晶研究工作者的极大关注。Li（李永舫）等[94]在 QD-LED 的研究方面取得重要进展。他们用具有核、壳结构的 CdSe/ZnS 和 CdSe/CdS/ZnS 纳晶量子点、聚三苯胺为空穴传输层、八羟基喹啉铝为电子传输层，通过调节量子点尺寸以及通过器件结构和各层厚度的优化，制备了可发红色、橙色、黄色、绿色四种颜色光的 QD-LED 器件，其最大亮度分别达到 9064 cd/m^2（红光）、3200 cd/m^2（橙光）、4470 cd/m^2（黄光）和 3700 cd/m^2（绿光），分别为各色光 QD-LED 当时文献报道的最高值。同时，这些 QD-LEDs 还具有较低的启亮电压（3～4 V）、改进的效率（1.1～2.8 cd/A）、高的色纯度（电致发光谱半峰宽 30 nm 左右）和较长的工作寿命。

5.5 非线性光学高分子

非线性光学材料是集成光电子学的关键材料，对于具有大二阶非线性光学效应、高取向稳定性、良好成膜性和热稳定性聚合物是重要的研究课题。还面临的问题是将生色团的一阶超极化率 Beta 值转换为宏观高 NLO 值，在生色团间引入间隔基，降低生色团间强偶极间静电作用，可提高极化效率。以三碘芳烃与二乙炔取代偶氮苯为单体通过钯催化偶联聚合制备了含偶氮树枝状聚芳烃炔（hb-PAEs）。此类聚合物可溶，易制备成膜，因玻璃化转变温度高于 180℃，膜形貌在加热时稳定。该膜经极化后所给出的二阶非线性光学系数 d_{33} 高达 177 pm/V，

这可归结于聚合物三维特殊结构，其中发色团被分散并隔离开来。在升温时，在88℃树枝状聚合物中的炔基发生交联反应，二阶非线性光学系数在152℃以下基本不变。Li（李振）与Tang（唐本忠）等[95]合作的论文发表后成为《大分子》2006年引用最多的论文。

他们[96]还制备了两类10种含有NLO生色团侧基的聚氨酯。其中，间隔生色团的基团可从原子变化到大基团，如咔唑。此类聚合物的NLO值和极化效率的变化并不总与间隔距离大小相关。对于特定生色团，有一个最佳的间隔长度即能给出微观高β值，又能给出宏观高NLO值。该文章发表后，受到同行广泛关注与引用，是2007年3月的热点论文（hot paper）之一。

6. 生物医用高分子

6.1 共轭高分子用于生物检测

以共轭聚合物作为生物传感元件，在生物大分子（如核酸、蛋白质）特异性识别、检测方面的研究越来越受到人们的关注。共轭聚合物具有强的光捕获能力，具有倍增光学响应性，可用来放大荧光传感信号，为生物传感器的发展提供了新的传感模式。基于共轭聚合物的新型生物传感器在医疗诊断、基因突变观测、基因传输监控、环境检测以及国家安全防御等方面具有广泛的应用前景，是目前共轭聚合物研究的热点之一。

Wang（王树）等[97]以水溶性共轭聚合物作为新型荧光探针，设计了基于共轭聚合物的系列生物传感体系。他们利用共轭聚合物的荧光信号放大机理，与Bazan合作，通过双螺旋DNA嵌入剂（溴乙啶）的选择性作用，实现了端粒DNA从G四聚体到双螺旋构象转化的高灵敏检测。以荧光素标记G四聚体DNA、共轭阳离子化聚芴起荧光信号放大作用。体系中只有G四聚体DNA时，双螺旋DNA嵌入剂溴乙啶不与G四聚体DNA作用，此时只发生聚芴到荧光素的能量转移，溴乙啶不发荧光，加入配对单螺旋DNA后，发生聚芴到荧光素、再从荧光素到溴乙啶的双重能量转移，此时能检测到溴乙啶的发光，从而实现端粒DNA从G四聚体到双螺旋构象转化的检测。

这些研究成果对高灵敏度的检测DNA分子的构象变化提供了新的手段。核酸酶作用下的DNA水解在DNA复制与修复生物过程中起着重要作用。通过构建正离子聚噻吩——聚［(3-（3′-*N*，*N*，*N*-三乙氯化铵-1′-丙氧)-4-甲基-2，5-噻吩］(PMNT)/ssDNA自组装体系，吸光区域比PMNT红移，当ssDNA被S1 nuclease或自由基水解成碎片后，PMNT/ssDNA不能形成duplex，PMNT构象从平面型变成了无规线团，吸收光谱区域移至短波长区[98]。利用这种构象的改变控制聚噻吩的构象变化和聚噻吩的变色效应，发展了一种无标记的、方便

快速的、肉眼可视的检测 DNA 水解的新检测体系。该体系可以扩展到检测羟基自由基对 DNA 的损伤，也可用于对氧化损伤 DNA 药物进行筛选。

他们通过调控共轭聚合物体系的电子与能量转移过程，扩展了生物识别与传感的范围。通过构建共轭聚合物/DNA 自组装体系，利用不同的化学输入控制能量转移过程，调控荧光输出信号，实现了 YES、NOT、AND、NAND、INH、INHIBIT 以及 XNOR 的多逻辑门功能，为多种物质的同时检测提供了新的思路[99]；利用荧光共振能量转移原理，发展了基于共轭聚合物的新型高灵敏度过氧化氢（H_2O_2）与葡萄糖传感体系[100]。这些研究成果为将共轭聚合物建成为具有广泛应用的生物传感平台打下了良好的基础。

将生物高分子与合成高分子共价连接，获得了新型功能高分子，其特点是将生物高分子生物活性与合成高分子的特点相结合，Tang 等[101]还合成了带有 DNA 碱基胸腺嘧啶的聚噻吩，利用 DNA 碱基胸腺嘧啶与 Hg^{2+} 的特异作用，通过调控该聚合物聚集诱导的荧光自猝灭过程，可进行 Hg^{2+} 的可逆检测，在多种混合离子体系中对 Hg^{2+} 的灵敏度很高。该文章发表后，国际同行 Ono 撰写评论文章进行点评，认为是非常有前景的功能高分子合成方法。（Ono A. DNA-Synthetic Polymer Conjugates. *Macromol Chem Phys*，2006，207：1629～1632）

Xia（夏安东）等[102]利用新合成的新型水溶性正离子柔性共轭高分子作为荧光探针，在生物大分子构象研究方面取得新进展。

支链上带有大量的正电荷聚对苯撑乙烯使其具有水溶性、柔性，在空间上有较大的自由度。当正离子聚对苯撑乙烯与带有负电荷的生物大分子通过静电作用结合时，柔性正离子聚对苯撑乙烯链可很好地在生物大分子表面形成与生物大分子形状相关的结构，从而导致聚对苯撑乙烯的光谱特性变化。这种光谱特性的变化，可以用来探测生物大分子的结构和研究生物大分子之间的相互作用。研究人员利用系综光谱测量和单分子光谱测量的 FRET 方法，详细阐明了柔性聚对苯撑乙烯识别具有特殊功能的 DNA 分子（端粒 DNA 和 DNA 发卡）形状的机理。

研究结果对于利用共轭柔性高分子材料作为探针研究生物大分子结构变化及其生物大分子之间的相互作用提供了新的途径。

6.2 生物活性与生物识别

Gao（高长有）等[103]以共价键将生物素固定在微胶囊最外层的 PAH，而通过微接触印刷技术将亲和素以共价键图案化固定在 PET 表面，利用生物素-亲和素之间特异识别生物配体与受体间的相互作用，实现了聚电解质微胶囊在生物相容性聚合物表面的微图案化与精确定位，得到了单个微胶囊的阵列。此阵列在超声、酸、碱、盐和温度变化时均表现出很好的稳定性。以具有配位基团的聚合物（如 PVA）将锌盐等载入微胶囊，通过沉淀与还原反应，实现了 ZnS 纳米晶荧光

量子点的胶囊中定域化合成，生成物纳米晶可从阵列囊泡中释放，在囊泡表面加涂层可增加其长久性，可以通过再组装得到有效的调节，释放完毕的微胶囊阵列可以反复使用。此研究选柔性聚合物作为基底，有利于进一步器件化，并为靶向活性药物提供了模型。

Yang 等[104]发展了一种以交联聚合物纳米线实现蛋白质识别的技术。其制备路线如图 10 所示，以氨丙基硅烷处理氧化铝膜，然后以双官能团醛进行表面修饰，当加入蛋白质时，蛋白质与醛基反应固定在氧化铝膜纳米孔表面，加入丙烯酰胺、*N*，*N*′-甲撑双丙烯酰胺和 $(NH_4)_2S_2O_8$，加热聚合在氧化铝膜纳米孔中形成交联聚合物，除去氧化铝模板后获得聚合物纳米线，其表面所具有的分子印迹提供了大比表面积和识别蛋白质结合点。

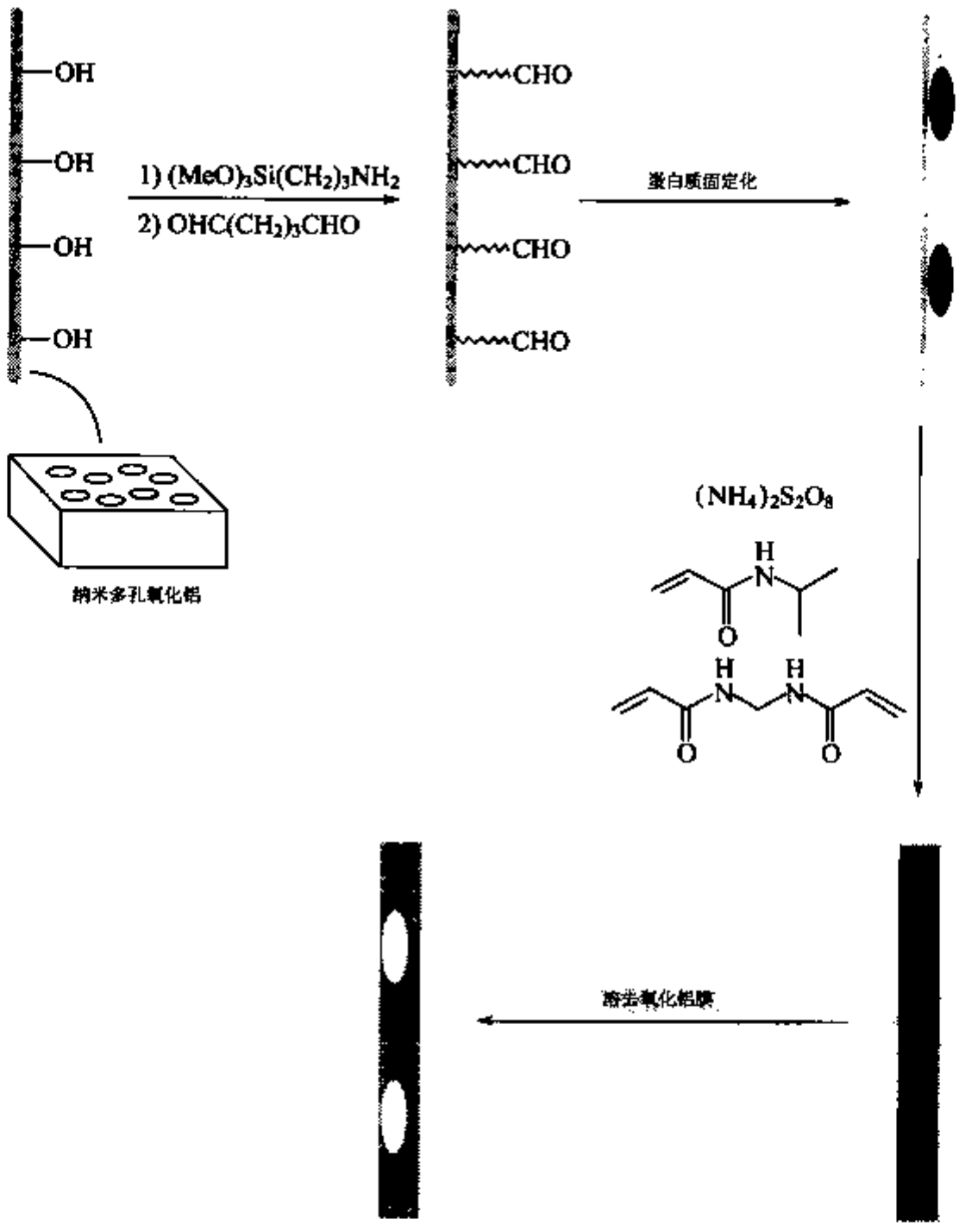


图 10 表面具有分子印迹交联聚合物纳米线制备过程

通过氢键作用和形状选择多步吸附，可用此聚合物纳米线识别多种蛋白质，包括白蛋白、红细胞和细胞色素 c。美国化学会网站 *Heart Cut* 栏目于 2006 年 1 月 30 日对该论文进行了评述。

组织工程发展要求制备生物功能化的支架，使其不仅能为细胞提供物理上的支持，也能为形成功能化组织提供化学和生物学上的诱导。为实现这个目的，Chen（陈学思）等[105]分五步合成了 RGD 短肽接枝的聚乙二醇-聚乳酸-聚谷氨酸三嵌段共聚物（PEG-PLA-PGL/RGD）：①用单甲基醚的聚乙二醇作引发剂开环聚合丙交酯得到末端为羟基的聚乙二醇-聚乳酸的两嵌段共聚物（PEG-PLLA-OH），然后再将两嵌段共聚物的端羟基转化为端氨基（PEG-PLLA-NH_2）；②用 PEG-PLLA-NH_2作为大分子引发剂开环聚合由谷氨酸苄酯制得的 α-氨基酸-*N*-羧酸酐（NCA）得到了聚乙二醇-聚乳酸-聚谷氨酸苄酯的三嵌段共聚物（PEG-PLA-PBLG）；③氢化还原 PEG-PLA-PBLG 制得聚乙二醇-聚乳酸-聚谷氨酸（PEG-PLA-PGL）；④用 *N*-羟基琥珀酸酰亚胺与 PEG-PLA-PGL 三嵌段共聚物的侧羧基反应，制得侧链为琥珀酸酯 PEG-PLA-PGL 三嵌段共聚物（PEG-PLA-PGL/NHS）；⑤用端基为氨基的 RGD 的短肽与 PEG-PLA-PGL/NHS 反应制得 PEG-PLA-PGL/RGD。与丙交酯和乙交酯的无规嵌段共聚物混合制成聚合物膜，研究它的性质及细胞实验，发现混合了 PEG-PLA-PGL/RGD 膜的亲水性比丙交酯和乙交酯的无规嵌段共聚物明显增大，有效地促进软骨细胞和 3T3 细胞在膜表面的黏附能力以及增殖能力。可通过改变 PEG-PLA-PGL/RGD 共聚物的含量或改变 RGD 短肽的接枝率，来调控细胞的黏附能力以及增殖能力。

6.3 生物高分子材料

脂肪族聚碳酸酯因其优异的生物相容性和无毒性，是潜在的生物材料。但一般脂肪族聚碳酸酯因其疏水性与结晶性在生理条件下降解速度太慢，Zhuo（卓仁禧）等[106]合成了侧链带有羟基的脂肪族聚碳酸酯，进而提高了亲水性和降解性。他们以甘油为原料，得到了苄基保护的羟基环状碳酸酯单体，其开环聚合及随后的水解反应给出带有羟基的脂肪族聚碳酸酯。共聚物相对分子质量很高，相对分子质量分布很窄，均聚物与共聚物均为无定形，均聚物可溶于水，37℃中性缓冲水溶液中的可降解性随羟基含量的增大而增大。美国化学会网站 *Heart Cut* 栏目于 2006 年 12 月 11 日对其进行了报道。

Hu（胡平）等[107]发展了一种从复合乳液获得含微囊一维功能体系的方法。他们以 W/O 或 O/W 乳液的静电喷纺制备两种聚合物的复合纤维。此类复合纤维中含有珠状微囊泡相。将海藻酸钙与聚（L-乳酸）（PLLA）复合形成反相乳液，通过静电喷纺获得海藻酸钙微球 PLLA 复合纤维，以此海藻酸钙微球作为亲水药的储藏载体。将牛血清蛋白（BSA）载入微球，获得纤维状亲水蛋白控释

复合体系，该复合体具有比海藻酸钙微球爆释速度低、缓释时间长的优点。这种微囊制备方法与其他方法（溶剂蒸发、喷雾干燥等）相比，既有竞争力也有互补性。

将带有 ATRP 的引发剂的聚二甲基硅氧烷（iPDMS）与商业化硅橡胶以简单的混合与固化，获得表面带有 ATRP 的引发剂的硅橡胶，以表面引发 ATRP 聚合实现在硅橡胶表面的永久功能化改性[108]。马宏伟巧妙地将表面引发聚合应用到生物医用高分子表面修饰，远比涂层法牢固、持久。

聚乳酸（PLA）、聚乙二醇（PEG）是常用的生物材料。常用于药物缓释、体内植入体和组织工程支架材料。PLA 与生物陶瓷，如羟基磷酸钙（HA）等相互作用是制备生物材料的关键因素。这种有机/无机杂化材料与自然界中的骨、贝壳等相似。除此之外，聚合物与无机纳米粒子间相互作用尚未被很好理解。

Zhou（周绍兵）等[109]研究了 PLA-HA 纳米复合材料中的氢键，表明 PLA 中的羰基与 HA 表面羟基之间有很强的氢键。该体系中的氢键量与 HA 直接与复合体系中纳米晶加入量成正比例关系。无机纳米晶为聚合物带来了形状记忆功能。力学性能实验中变形的试件在加热到聚合物玻璃化温度以上时形状回复到原状。HA 所起作用与自然界中的骨材料的一样，在受应力时将聚合物结合在一起。文章发表后美国化学会网站 *Heart Cut* 栏目于 2007 年 3 月 26 日给予评述介绍。

7. 光响应高分子

Wang（王晓工）等[110]以偶氮聚合物胶体晶体阵列原位结构转换方法可制备得到带有球形或椭球形介孔聚合物多孔膜。环氧基偶氮聚合物含有双苯偶氮生色团和亲水羧基。在 THF-H_2O 中逐渐增加水含量，使聚合物逐步发生疏水聚集获得偶氮聚合物胶体晶体微球。由水平沉积方法获得六方紧密堆积二维有序胶体晶体微球阵列。在以 THF “退火” 后，二维有序胶体晶体微球阵列通过球-孔转换直接转换形成球形介孔膜。以偏振 Ar^+ 激光辐照二维有序胶体晶体微球阵列获得椭球形二维有序胶体晶体微球阵列，在同样条件下，以椭球形二维有序胶体晶体微球阵列转换直接转换成椭球形介孔膜。通过结构转换可从均聚物胶体晶体微球阵列直接获得介孔结构。此研究的价值在于揭示了自组装过程的本质，为无须渗滤除去步骤制备介孔结构提供了简单易行的新途径。通过利用聚合物光响应性，可获得具有球形孔结构和性能的介孔膜。

光响应聚合物制备方法主要是两种方法：一种方法是将偶氮基团以共价键连接在聚合物上，涉及多步反应；另一种是以偶氮化合物混入聚合物基体中，但稳

定性不够。Lu（路庆华）等[111]发展了制备光响应聚合物的新方法，将离子液体单体4-乙烯基-1-乙基溴化吡啶制备成聚合物，然后以偶氮染料甲基橙溶液混入，获得了光响应聚合物复合物。聚合物复合物膜具有有序层状纳米结构，具有快速光响应和高光诱导各向异性，由于强的离子相互作用该复合物具有很好的稳定性。他们利用脉冲 UV 激光，获得了规则周期性条带凹凸微结构，偶氮分子沿着条带取向。文章发表后美国化学会网站于 2007 年 12 月 3 日的 *Noteworthy Chemistry* 栏目对其进行了评述。

8. 其　他

因在光子晶体、催化和分离等方面的潜在应用，大孔材料已受到广泛重视，常以有序胶体晶体模板来制备大孔材料，已有报道多为无机大孔材料，虽然有机大孔材料结构设计方便，但在环境稳定性方面存在不足，有机大孔材料方面的研究成功的还较少。Cao（曹维孝）等[112]采用热固性或有机/无机杂化途径成功制备了稳定的有机大孔材料。他们以直径为 5.7 mm 聚苯乙烯微球为模板，制备了三维聚苯胺大孔手性复合材料。以重氮树脂热固化和 TiO_2/聚合物杂化结构增强大孔有机材料，在模板除去后孔结构仍能很好保持。即使是在 DMF 中浸泡，孔的形状、尺寸均没有变化。这种高分子大孔材料有望用作药物对映体手性分离介质。美国化学会网站 *Heart Cut* 栏目于 2006 年 3 月 6 日对该成果进行了介绍评述。

在核壳双亲超支化聚合物与两种染料超分子主客体囊泡化过程中观察到一种新的协同效应[113]。十六酸酰氯修饰的超支化聚合物聚酰胺-胺（HPAMAM10K-C16）和聚砜-胺（HPSA11K-C16）作为超分子囊泡化主体，水溶性染料甲基橙（MO）、甲基蓝（MB）作为客体，当用单一染料为客体时，每种主体从水溶液中以一定载容量（C_{load}）萃取一种客体到氯仿溶液中，而当以两种染料 MO 和 MB 作为客体时，C_{load} 远比单一染料时高许多，即染料容载的协同效应。对于 HPAMAM10K-C16，在 MB 的协同作用下，MO 的 C_{load} 可增加 100%。对于 HPSA11K-C16，在不损失 MO 容载量的同时，MB 的 C_{load} 可增大 40～100 倍。对于 HPAMAM10K-C16 染料容载实验不同加料顺序对每种染料的 C_{load} 没有什么影响。对于 HPSA11K-C16，染料容载是一个级联过程，容载量依染料加入顺序的不同而不同。虽然 pH 对染料容载的协同效应有一定的影响，但这种影响不是占主导地位的。此结果对树枝状高分子在主客体化学中的应用有重要意义。

9. 结　语

我国高分子科学近期的发展呈现如下特点：①随着我国学者的系统深入的研

究逐渐受到国际同行关注，应邀在国际期刊担任编委的专家明显增加，在国际学术综述期刊或专著中撰写并发表文章的也开始增加；这也是学术地位和影响力逐渐提高的表现。当然，与此相关的是受国际期刊编辑部约请，审阅国际同行的论文也是一种学术地位和影响力的体现。②在《美国化学会志》所发表的论文，除通讯外，已有全文文章。③在高分子国际前沿领域，我们均有很有竞争力的研究小组；若干个研究机构的整体实力上升很快，越来越多的研究小组开始连续多年持续取得有影响的进展。④通过国际、国内合作的方式，优势互补，对共同感兴趣的科学问题开展高水平研究，取得了不少进展。

目前，我国高分子研究在国际上的影响处于快速上升阶段，仅从科学研究论文来看，总量已占很大比例，占许多国际高分子期刊论文比例的 10%～30%。不仅数量增加，而且被他人阅读、引用、正面评述也开始增加。仅以高分子科学领域具有代表性的《大分子》、《生物大分子》为例收集的（表 1）数据就清楚地说明了这一点。

表 1 《大分子》与《生物大分子》论文点击率最高论文前 20 篇中我国内地地区论文篇数

时间段	《大分子》	《生物大分子》
2004 年全年	4	—
2005 年 1 季度	2	2
2005 年 2 季度	4	1
2005 年 3 季度	3	1
2005 年 4 季度	6	1
2005 年全年	5	2
2006 年 1 季度	3	4
2006 年 2 季度	4	2
2006 年 3 季度	2	4
2006 年 4 季度	3	4
2006 年全年	1	2
2007 年 1 季度	2	1
2007 年 2 季度	5	5
2007 年 3 季度	2	0
2007 年 4 季度	1	4

在《大分子》年度引用最高的前 20 篇论文中，我国内地 2005 年有 2 篇，2006 年有 4 篇。《大分子》所发表热点论文也开始有我国内地所发表的，如 2007 年 3 月热点论文有 2 篇是我国内地发表的。

相信今后我国高分子学者的研究水平将继续提高，在国际上的地位也将继续提高。论文将更加注重学术价值和学术影响。

参 考 文 献

[1] Lü X B, Shi L, Wang Y M, Zhang R, Zhang Y J, Peng X J, Zhang Z C, Li B. Design of highly active binary catalyst systems for CO_2/epoxide copolymerization: Polymer selectivity, enantioselectivity, and stereochemistry control. J Am. Chem. Soc., 2006, 128 (5): 1664～1674

[2] Li B, Zhang R, Lu X-B. Stereochemistry control of the alternating copolymerization of CO_2 and propylene oxide catalyzed by salenCrX complexes. Macromolecules, 2007, 40: 2303～2307

[3] Shi L, Lu X B, Zhang R, Peng X J, Zhang C Q, Li J F, Peng X M. Asymmetric alternating copolymerization and terpolymerization of epoxides with carbon dioxide at Mild conditions. Macromolecules, 2006, 39 (17): 5679～5685

[4] Xu T Q, Mu Y, Gao W, Ni J G, Ye L, Tao Y C. Highly active half-metallocene chromium (III) catalysts for ethylene polymerization activated by trialkylaluminum. J. Am. Chem. Soc., 2007, 129 (8): 2236～2237

[5] Liu B, Cui D M, Ma J, Chen X S, Jing X B. Synthesis and reactivity of rare earth metal alkyl complexes stabilized by anilido phosphinimine and amino phosphine ligands. Chem-Eur. J., 2007, 13 (3): 834～845

[6] Yao Y M, Zhang Z Q, Peng H M, Zhang Y, Shen Q, Lin J. Synthesis and structural characterization of beta-diketiminate-lanthanide Amides and their catalytic activity for the polymerization of methyl methacrylate and epsilon-caprolactone. Inorg. Chem., 2006, 45 (5): 2175～2183

[7] Xu J T, He J P, Fan D Q, Tang W, Yang Y L. Thermal decomposition of dithioesters and its effect on RAFT polymerization. Macromolecules, 2006, 39 (11): 3753～3759

[8] Luo Y W, Wang R, Yang L, Yu B, Li B G, Zhu S P. Effect of reversible addition-fragmentation transfer (RAFT) reactions on (Mini) emulsion polymerization kinetics and estimate of RAFT equilibrium constant. Macromolecules, 2006, 39 (4): 1328～1337

[9] Luo Y W, Gu H Y. A general strategy for nano-encapsulation via interfacially confined living/controlled radical miniemulsion polymerization, Macromol. Rapid Commun., 2006, 27: 21～25

[10] Zhang Q, Pan C Y. Synthesis and characterization of dendrimer-star polymer using dithiobenzoate-terminated poly (propylene imine) dendrimer via reversible addition-fragmentation transfer polymerization. Macromolecules, 2005, 38 (16): 6841～6848

[11] Hong C Y, Pan C Y. Direct synthesis of biotinylated stimuli-responsive polymer and diblock copolymer by RAFT polymerization using biotinlated trithiocarbonate as RAFT agent. Macromolecules, 2006, 39 (10), 3517～3524

[12] Hong C Y, You Y Z, Wu D C, Liu Y, Pan C Y. Thermal control over the topology of cleavable polymers: From linear to hyperbranched structures. J. Am. Chem. Soc., 2007, 129 (17): 5354～5355

[13] Chen L, Zhu X Y, Yan D Y, Chen Y, Chen Q, Yao Y F. Controlling polymer architecture through host-guest interactions, Angew. Chem. Int. Ed, 2006, 45: 87～90

[14] Jia Z F, Chen H, Zhu X Y, Yan D Y. Backbone-thermoresponsive hyperbranched polyethers. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128 (25): 8144～8145

[15] Zhang X J, Xie P, Shen Z R, Jiang J Q, Zhu C F, Li H H, Zhang T Y, Han C C, Wan L J, Yan S K, Zhang R B. Confined synthesis of a cis-isotactic ladder polysilsesquioxane by using a pi-

stacking and H-bonding superstructure. Angew. Chem. Int. Ed., 2006, 45 (19): 3112～3116

[16] Li Y, Li Q B, Li F X, Zhang H Y, Jia L, Yu J Y, Fang Q, Cao A M. Amphiphilic poly (L-lactide)-b-dendritic poly (L-lysine) s synthesized with a metal-free catalyst and new dendron Initiators: Chemical preparation and characterization. Biomacromolecules, 2006, 7 (1): 224～231

[17] Wu D X, Yang Y F, Cheng X H, Liu L, Tian J, Zhao H Y. Mixed Molecular brushes with PLLA and PS side chains prepared by AGET ATRP and ring-opening polymerization. Macromolecules, 2006, 39 (22): 7513～7519

[18] Lai L M, Lam J W Y, Tang B Z. Synthesis and chiroptical properties of L-valine-containing poly (phenylacetylene) s with (A) chiral pendant terminal groups. J. Polym. Sci., Part A-Polym. Chem., 2006, 44 (6): 2117～2129

[19] Hu W P, Jiang J, Nakashima H, Luo Y, Kashimura Y, Chen K Q, Shuai Z, Furukawa K, Lu W, Liu Y Q, Zhu D B, Torimitsu K. Electron transport in self-assembled polymer molecular junctions. Phys. Rev. Lett., 2006, 96: 027801

[20] Qian H J, Chen L J, Lü Z Y, Li Z S. The surface diffusion dynamics of single polymer chain in dilute solution. Phys. Rev. Lett., 2007, 99: 068301

[21] Xu J, Xia J F, Hong S H, Lin Z Q, Qiu F, Yang Y L. Self-assembly of gradient concentric rings via solvent evaporation from a capillary bridge. Phys. Rev. Lett., 2006, 96: 066104

[22] Yu B, Sun P C, Chen T H, Jin Q H, Ding D T, Li B H, Shi A C. Confinement-induced novel morphologies of block copolymers. Phys. Rev. Lett., 2006, 96: 138306

[23] Ren C L, Ma Y Q. Phase behavior in thin films of confined colloid-polymer mixtures. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128 (8): 2733～2737

[24] Jin F, Wu C. Observation of the first-order transition in ultrafiltration of flexible linear polymer chains. Phys. Rev. Lett., 2006, 96: 237801

[25] Xu J, Zhu Z Y, Luo S Z, Wu C, Liu S Y. First observation of two-stage collapsing kinetics of a single synthetic polymer chain. Phys. Rev. Lett., 2006, 96: 027802

[26] Yu X F, Lu S, Ye C, Li T, Liu T, Liu S, Fan Q, Chen E Q, Huang W. ATRP synthesis of oligofluorene-based liquid crystalline conjugated block copolymers. Macromolecules, 2006, 39 (4): 1364～1375

[27] He C L, Sun J R, Zhao T, Hong Z K, Zhuang X L, Chen X S, Jing X B. Formation of a unique crystal morphology for the poly(ethylene glycol)-poly(ε-caprolactone)diblock copolymer. Biomacromolecules, 2006, 7 (1): 252～258

[28] Zhang J, Cao H Q, Wan X H, Zhou Q F. Molecular reorganization of rod-coil diblock copolymers at the air-water interface. Langmuir, 2006, 22 (15): 6587～6592

[29] Zhang Y H, Liu C J, Shi W Q, Wang Z Q, Dai L M, Zhang X. Direct measurements of the interaction between pyrene and graphite in aqueous media by single molecule force spectroscopy: Understanding the π-π interactions. Langmuir, 2007, 23: 7911～7915

[30] Cui S X, Albrecht C, Kuhner F, Gaub H E. Weakly bound water molecules shorten single-stranded DNA. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128: 6636～6639

[31] Cui S X, Yu J, Ku F, Schulten K, Gaub H E. Double-stranded DNA dissociates into single Strands when dragged into a poor solvent. J. Am. Chem. Soc., 2007, 129: 14710～14716

[32] Zhao H, Kang X, Liu L. Comb-Coil Polymer brushes on the surface of silica nanoparticles. Macro-

molecules, 2005, 38 (26): 10619～10622

[33] Lu C L, Cheng Y R, Liu Y F, Liu F, Yang B. A Facile route to ZnS-Polymer Nanocomposite Optical Materials with High nanophase Content via γ-Ray irradiation Initiated Bulk Polymerization. Advanced Materials, 2006, 18, 1188～1192

[34] Cui T Y, Cui F, Zhang J H, Wang J Y, Huang J, Lu C L, Chen Z M, Yang B. From monomeric nanofibers to PbS nanoparticles/polymer composite nanofiber through the combined use of γ-irradiation and gas/solid reaction. J Am Chem Soc., 2006, 128: 6298～6299

[35] Yang P, Yang M, Zou S L, Xie J Y, Yang W T. Positive and negative TiO_2 micropatterns on organic polymer substrates. J. Am. Chem. Soc., 2007, 129 (8): 2236～2237

[36] Peng H S, Tang J, Yang L, Pang J B, Ashbaugh H S, Brinker C J, Yang Z Z, Lu Y F. Responsive Periodic mesoporous polydiacetylene/silica nanocomposites. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128 (16): 5304～5305

[37] Hua J L, Lam J W Y, Li Z, Qin A J, Sun J Z, Dong Y Q, Dong Y P, Tang B Z. Synthesis of liquid crystalline poly(1-pentyne)s and fabrication of polyacetylene-perovskite hybrids. J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., 2006, 44 (11): 3538～3550

[38] Jian Y J, Gao Q M. Heterogeneous hydrogenation catalyses over recyclable pd (0) nanoparticle catalysts stabilized by PAMAM-SBA-15 organic-inorganic hybrid composites. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128: 716～717

[39] Yang Y K, Xie X L, Wu J G, Mai Y W. Synthesis and self-assembly of polystyrene-grafted multiwalled carbon nanotubes with a hairy-rod nanostructure. J. Polym. Sci. Part A-Polymer Chemistry, 2006, 44 (12): 3869～3881

[40] Wang D, Ji W X, Li Z C, Chen L W. A Biomimetic "polysoap" for single-walled carbon nanotube dispersion. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128 (20): 6556～6557

[41] Wang D, Li Z C, Chen L. Templated synthesis of single-walled carbon nanotube and metal nanoparticle assemblies in solution. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128 (47): 15078～15079

[42] Li N, Huang Y, Du F, He X B, Lin X, Gao H J, Ma Y F, Li F F, Chen Y S, Eklund P C. Electromagnetic interference (EMI) shielding of single-walled carbon nanotube epoxy composites. Nano Lett., 2006, 6 (6): 1141～1145

[43] Xu M, Zhang T, Gu B, Wu J L, Chen Q. Synthesis and properties of novel polyurethane-urea/multiwalled carbon nanotube composites. Macromolecules, 2006, 39 (10): 3540～3545

[44] Xie L, Xu F, Qiu F, Lu H B, Yang Y L. Single-walled carbon nanotubes functionalized with high bonding density of polymer layers and enhanced mechanical properties of composites. Macromolecules, 2007, 40 (9): 3296～3305

[45] Wu S Z, Luo Y L, Zeng F, Chen J, Chen Y N, Tong Z. Photoreversible fluorescence modulation of a rhodamine dye by supramolecular complexation with photosensitive cyclodextrin. Angewandte Chemie International Edition, 2007, 46 (37): 7015～7018

[46] Dang Z M, Wang L, Yin Y, Zhang Q, Lei Q Q. Giant Dielectric permittivities in functionalized carbon-nanotube/electroactive-polymer nanocomposites. Adv Mat, 2007, 19 (6): 852～857

[47] Zhang H, Wang Z G, Zhang Z N, Wu J, Zhang J, He J S. Regenerated-cellulose/multiwalled-carbon-nanotube composite fibers with enhanced mechanical properties prepared with the ionic liquid 1-allyl-3-methylimidazolium Chloride. Adv. Mater., 2007, 19 (5): 698～704

[48] Zhang W D, Phang I Y, Liu T X. Growth of carbon nanotubes on clay: Unique nanostructured filler for high-performance polymer nanocomposites. Adv. Mater., 2006, 18 (1): 73～77

[49] Zhu L, Xu Y Y, Yuan W Z, Xi J Y, Huang X B, Tang X Z, Zheng S X. One-pot synthesis of poly(cyclotriphosphazene-co-4, 4′-sulfonyldiphenol) nanotubes via an in situ template approach. Adv Mater, 2006, 18: 2997～3000

[50] Huang C B, Chen S L, Reneker D H, Lai C L, Hou H Q. High-strength mats from electrospun poly(p-Phenylene Biphenyltetracarboximide) nanofibers. Adv. Mat., 2006, 18: 668～671

[51] Yang D, Lu B, Zhao Y, Jiang X. Fabrication of aligned fibrous arrays by magnetic electrospinning. Advanced Materials, 2007, 19 (21): 3702～3706

[52] Ding H, Wan M X, Wei Y. Controlling the Diameter of polyaniline nanofibers by adjusting the oxidant redox potential. Advanced Materials, 2007, 19 (3): 465～469

[53] Zhu Y, Hu D, Wan M X, Jiang L, Wei Y. Conducting and Superhydrophobic Rambutan-like Hollow Spheres of Polyaniline. Adv. Mater., 2007, 19 (16): 2092～2096

[54] Pan L J, Pu L, Shi Y, S. Song Y, Xu Z, Zhang R, Zheng Y D. Synthesis of polyaniline nanotubes with a reactive template of manganese oxide. Advanced Materials, 2007, 19 (3): 461～464

[55] Yan Y, Yu Z, Huang Y W, Yuan W X, Wei Z X. Helical polyaniline nanofibers induced by chiral dopants by a polymerization process. Advanced Materials, 2007, 19 (20): 3353～3357

[56] Zhong W B, Liu S M, Chen X H, Wang Y X, Yang W T. High-yield synthesis of superhydrophilic polypyrrole nanowire networks. Macromolecules, 2006, 39 (9): 3224～3230

[57] Bao C Y, Lu R, Jin M, Xue P C, Tan C H, Xu T H, Liu G F, Zhao Y Y. Helical stacking tuned by alkoxy side chains in pi-conjugated triphenylbenzene discotic derivatives. Chemistry-A European J., 2006, 12 (12): 3287～3294

[58] Wang J, Jiang M. Polymeric self-assembly into micelles and hollow spheres with multiscale cavities driven by inclusion complexation. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128 (11): 3703～3708

[59] Yu L, Zhang H, Ding J D. A Subtle End-Group Effect on macroscopic physical gelation of triblock copolymer aqueous solutions. Angew. Chem. Int. Ed., 2006, 45: 2232～2235

[60] Liu X K, Jiang M. Optical Switching of self-assembly: Micellization and micelle-hollow-sphere transition of hydrogen-bonded polymers. Angew Chem Int Ed., 2006, 45: 3846～3850

[61] Jiang X Z, Luo S Z, Armes S P, Shi W F, and Liu S Y. UV irradiation-induced shell cross-linked micelles with pH-responsive cores using ABC triblock copolymers. Macromolecules, 2006, 39 (18): 5987～5994

[62] Li G Y, Shi L Q, Ma R J, An Y L, Huang N. Formation of complex micelles with double-responsive channels from self-assembly of two diblock copolymers. Angew Chem Int Ed., 2006, 45: 4959～4962

[63] Dai H J, Chen Q, Qin H L, Guan Y, Shen D Y, Hua Y Q, Tang Y L, Xu J. A Temperature-responsive copolymer hydrogel in controlled drug delivery. Macromolecules, 2006, 39 (19): 6584～6589

[64] Chen J, Huang S W, Lin W H, Zhuo R X. Tunable film degradation and sustained release of plasmid DNA from cleavable polycation/plasmid DNA multilayeres under reductive conditions. Small, 2007, 3: 636～643

[65] Chen J, Xia X M, Huang S W, Zhuo R X. A Cleavable-polycation template method for the fabrica-

tion of noncrosslinked, Porous Polyelectrolyte Multilayered Films. Adv. Mater., 2007, 19: 979～983

[66] Ji J, Fu J H, Shen J C. Fabrication of a superhydrophobic surface from the amplified exponential grouwth of a multiplayer. Advanced Materials, 2006, 18: 1441～1444

[67] Sun J, Deng C, Chen X S, Yu H J, Tian H Y, Sun J R, Jing X B. Self-assembly of polypeptide-containing ABC-type triblock copolymers in aqueous solution and its pH dependence. Biomacromolecules, 2007, 8: 1013～1017

[68] Xu H X, Xu J, Zhu Z Y, Liu H W, Liu S Y. In-situ formation of silver nanoparticles with tunable spatial distribution at the poly(*N*-isopropylacrylamide)corona of unimolecular micelles. Macromolecules, 2006, 39 (24): 8451～8455

[69] Gu L N, Shen Z, Zhang S, Lu G L, Zhang X H, Huang X Y. Novel amphiphilic centipede-like copolymer bearing polyacrylate backbone and poly (ethylene glycol) and polystyrene side chains. Macromolecules, 2007, 40 (13): 4486～4493

[70] Zhou X, Ye X, Zhang G. Thermoresponsive triblock copolymer aggregates investigated by laser light scattering. J. Phys. Chem. B, 2007, 111: 5111～5115

[71] Nie L, Liu S Y, Shen W M, Chen D Y, Jiang M. One-pot synthesis of amphiphilic polymeric janus particles and their self-assembly into supermicelles with a narrow size distribution. Angewandte Chemie International Edition, 2007, 46 (33): 6321～6324

[72] Ge Z S, Xie D, Chen D Y, Jiang X Z, Zhang Y F, Liu H W, Liu S Y. Stimuli-responsive double hydrophilic block copolymer micelles with switchable catalytic activity. Macromolecules, 2007, 40 (10): 3538～3546

[73] Liu C H, Gao C, Yan D Y. Honeycomb-patterned photoluminescent films fabricated by self-assembly of hyperbranched polymers. Angew. Chem. Int. Ed., 2007, 46 (22): 4128～4131

[74] Chen J W, Cao Y. Silole-containing polymers: Chemistry and optoelectronic properties, macromol. Rapid Commun., 2007, 28 (17): 1714～1742

[75] Cui W B, Zhang X J, Jiang X X, Tian H K, Yan D H, Geng Y H, Jing X B, Wang F S. Synthesis and characterization of soluble oligo(9, 10-bisalkynylanthrylene)s, Org. Lett., 2006, 8: 785～788

[76] Zhen, H, Luo, C, Yang W, Song W, Du B, Jiang J, Jiang C, Zhang Y, Cao Y. Electrophosphorescent chelating copolymers based on linkage isomers of naphthylpyridine-iridium complexes with fluorene macromolecules, 2006, 39 (5): 1693～1700

[77] Lai W Y, Zhu R, Fan Q L, Hou L T, Cao Y, Huang W. Monodisperse six-armed triazatruxenes: Microwave-enhanced synthesis and highly efficient pure-deep-blue electroluminescence. Macromolecules, 2006, 39 (11): 3707～3709

[78] Luo J, Zhou Y, Niu Z Q, Zhou Q F, Ma Y G, Pei J. Three-dimensional architectures for highly stable pure blue emission. J Am. Chem. Soc., 2007, 129 (37): 11314～11315

[79] ZhouY, Liu W J, Ma Y G, Wang H L, Qi L M, Cao Y, Wang J, Pei J. Single microwire transistors of oligoarenes by direct solution process. J. Am. Chem. Soc., 2007, 129 (41): 12386～12387

[80] Xie Z Q, Yang B, Xie W J, Liu L L, Shen F Z, Wang H A, Yang X Y, Wang Z M, Li Y P, Hanif M, Yang G D, Ye L, Ma Y G. J. Phys. Chem. B, 2006, 110: 20993～21000

[81] Hou J H, Huo L J, He C, Yang C H, Li Y F. Synthesis and absorption spectra of poly (3-(phenylenevinyl) thiophene) s with conjugated side chains. Macromolecules, 2006, 39 (2): 594~603

[82] Hou J H, Tan Z A, Yan Y, He Y J, Yang C H, Li Y F. Synthesis and photovoltaic properties of two-dimensional conjugated polythiophenes with bi (thienylenevinylene) side chains. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128 (14): 4911~4916

[83] Zhou E J, Tan Z A, Yang C H, Li Y F. Linking polythiophene chains through conjugated bridges: A way to improve charge transport in polymer solar cells. Macromol. Rapid Commun., 2006, 27 (10): 793~798

[84] Zhan X W, Tan Z A, Domercq B, An Z S, Zhang X, Barlow S, Li Y F, Zhu D B, Kippelen B, Marder S R. A high-mobility electron-transport polymer with broad absorption and its use in field-effect transistors and all-polymer solar cells. J. Am. Chem. Soc., 2007, 129 (23): 7246~7247

[85] Lu G H, Li L G, Yang X N. Achieveing perpendicular alignment of rigid polythiophene backbones to the substrate by using solvent-vapro treatment. Adv. Mater. 2007, 19: 3594~3598

[86] Liu J, Zhou Q G, Cheng Y X, Geng Y H, Wang L X, Wang F S. The first single polymer with simultaneous blue, green and red emission for white electroluminescence. Advanced Materials, 2005, 17 (24): 2974~2978

[87] Liu J, Tu G L, Zhou Q G, Cheng Y X, Geng Y H, Wang L X, Ma DG, Jing X B, Wang F S. Highly efficient green light emitting polyfluorene incorporated with 4-Diphenylamino-1, 8-naphthalimide as Green Dopant. J Mater Chem, 2006, 16 (15): 1431~1438

[88] Liu J, Z Xie Y, Cheng Y X, Geng Y H, Wang L X, Jing X B, Wang F S. Molecular design on highly efficient white electroluminescence from a single-polymer system with simultaneous blue, green, and Red Emission. Advanced Materials, 2007, 19 (4): 531~535

[89] Zhou G J, Wong W Y, Yao B, Xie Z Y, Wang L X. Triphenylamine-dendronized pure red iridium phosphors with superior OLED efficiency/color purity trade-offs. Angew. Chem. Int. Edi, 2007, 46 (7): 1149~1151

[90] Zeng W J, Wu H B, Zhang C, Huang F, Peng J B, Yang W, Cao Y. Polymer light-emitting diodes with cathodes printed from conducting Ag Paste. Adv. Mat., 2007, 19 (6): 810~814

[91] Yang R Q, Wu H B, Cao Y, Bazan G C. Control of cationic conjugated polymer performance in light emitting diodes by choice of counterion. J. Am. Chem. Soc., 128 (45): 14422~14423

[92] Luo J, Li X, Hou Q, Peng J B, Yang W, Cao Y. High-efficiency white-light emission from a single copolymer: Fluorescent Blue, Green, and Red Chromophores on a Conjugated Polymer Backbone. Adv. Mat., 2007, 19 (8): 1113~1117

[93] Li M, Tang S, Shen F, Liu M, Xie W, Xia H, Liu L, Tian L, Xie Z, Lu P, Hanif M, Lu D, Cheng G, Ma Y G. Highly luminescent network films from electrochemical deposition of peripheral carbazole functionalized fluorene oligomer and their applications for light-emitting diodes. Chemical Communications, 2006, (32): 3393~3395

[94] Sun Q J, Wang Y A, Li L S, Wang D Y, Zhu T, Xu J, Yang C H, Li Y F. Bright, multicoloured light-emitting diodes based on quantum dots. Nature Photonics, 2007, 1: 717~722

[95] Li Z, Qin A J, Lam J W Y, Dong Y P, Dong Y Q, Ye C, Williams I D, Tang B Z. Facile Synthesis, Large Optical Nonlinearity, and Excellent Thermal Stability of Hyperbranched Poly(aryle-

neethynylene) s Containing Azobenzene Chromophores. Macromolecules, 2006, 39 (4): 1436～1442

[96] Li Z A, Li Z, Di C A, Zhu Z C, Li Q Q, Zeng Q, Zhang K, Liu Y Q, Ye C, Qin J G. Structural control of the side-chain chromophores to achieve highly efficient nonlinear optical polyurethanes. Macromolecules, 2006, 39 (20): 6951～6961

[97] He F, Tang Y L, Yu M H, Feng F D, An L L, Sun H, Wang S, Li Y L, Zhu D B, Bazan G C. Quadruplex-to-duplex transition of G-rich oligonucleotides probed by cationic water-soluble conjugated polyelectrolytes. J. Am. Chem. Soc. 2006; 128 (21): 6764～6765

[98] Tang Y L, Feng F D, He F, Wang S, Li Y L, Zhu D B. Direct visualization of enzymatic cleavage and oxidative damage by hydroxyl radicals of single-stranded DNA with a cationic polythiophene derivative. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128 (46): 14972～14976

[99] Tang Y L, He F, Wang S, Li Y L, Zhu D B, Bazan G C. Adv. Mater., 2006, 18: 2105～2110

[100] He F, Tang Y L, Yu M H, Wang S, Li Y L, Zhu D B. Fluorescent amplifying detection for hydrogen peroxide with cationic conjugated polymers and its application to glucose sensing. Adv. Funct. Mater. 2006, 16: 91～94

[101] Tang Y L, He F, Yu M H, Feng F D, An L L, Sun H, Wang S, Li Y L, Zhu D B. A reversible and highly selective fluorescent sensor for mercury (II) Using Poly(thiophene)s that Contain Thymine Moieties. Macrolmol Rapid Commun, 2006, 27 (6): 389～392

[102] Li W, Li N, Li Y L, Li Y, Xia A D. Shape-specific detection based on fluorescence resonance energy transfer using a flexible water-soluble conjugated polymer. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128 (31): 10281～10287

[103] Wang B, Zhao, Q H, Wang F, Gao C Y. Biologically driven assembly of polyelectrolyte microcapsule patterns To fabricate microreactor arrays. Angew. Chem. Int. Ed., 2006, 45 (10): 1560～1563

[104] Li Y, Yang H H, You Q H, Zhuang Z X, Wang X R. Protein recognition via surface molecularly imprinted polymer nanowires. Analytical Chemistry, 2006, 78 (1): 317～320

[105] Deng C, Tian H, Zhang P, Sun J, Chen X S, Jing X. Synthesis and characterization of RGD peptide grafted poly(ethylene glycol)-b-poly(L-lactide)-b-poly(L-glutamic acid) triblock copolymer. Biomacromolecules, 2006, 7 (2): 590～596

[106] Mei H J, Zhong Z L, Long F F, Zhuo R X. Synthesis and characterization of novel glycerol-derived polycarbonates with pendant hydroxyl groups, Macromol. Rapid Commun., 2006, 27 (22): 1894～1899

[107] Qi H X, Hu P, Xu J, Wang A J. Encapsulation of drug reservoirs in fibers by emulsion electrospinning: Morphology characterization and preliminary release assessment. Biomacromolecules, 2006, 7 (8): 2327～2330

[108] Wu Y Z, Huang Y Y, Ma H W. A facile method for permanent and functional surface modification of poly(dimethylsiloxane). J. Am. Chem. Soc., 2007, 129 (23): 7226～7227

[109] Zhou S B, Zheng X T, Yu X J, Wang J X, Weng J, Li X H, Feng B, and Yin M. Hydrogen bonding interaction of poly(D, L-lactide)/hydroxyapatite nanocomposites. Chem. Mater., 2007, 19: 247～253

[110] Li Y B, Tong X L, He Y N, Wang X G. Formation of ordered mesoporous films from in situ

structure inversion of azo polymer colloidal arrays. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128 (7): 2220～2221

[111] Xiao S F, Lu X M, Lu Q H. Photosensitive polymer from ionic self-assembly of azobenzene dye and poly(ionic liquid) and its alignment characteristic toward liquid crystal molecules. Macromolecules, 2007, 40: 7944～7950

[112] Yang L, Cao W X. Robust macroporous materials of chiral polyaniline composites. Chem. Mater., 2006, 18: 297～300

[113] Liu C H, Gao C, Yan D Y. Synergistic supramolecular encapsulation of amphiphilic hyperbranched polymer to dyes. Macromolecules, 2006, 39 (23): 8102～8111

[General Information]
书名=高分子科学前沿与进展 2
作者=董建华
页数=716
出版日期=2009
SS号=12229194
DX号=000006674180
简介=本书是《高分子科学前沿与进展》系列之二。由国家自然科学基金委员会化学科学部组织活跃在高分子科学相关研究领域的几十位学者共同撰写而成。本书对高分子科学近期的前沿方向与进展进行了全方位的介绍，其特点是全面、新颖，反映了高分子科学研究的主流和发展趋势。全书共分七篇，分别讨论高分子合成化学、高分子物理与高分子物理化学、光电功能高分子、生物高分子与医用高分子、超分子组．．．