

高分子凝胶的体积相变

童真

(华南理工大学材料科学研究所, 广州, 510641)

摘要 本文概要地介绍了高分子凝胶体积相变的基础理论, 较系统地综述了近10年来利用温度、pH值、光、电、生化反应等控制体积相变研究的进展, 对有关的应用也作了简单的介绍。

关键词 高分子凝胶, 体积相变, 换能材料, 控制药物释放, 溶胀

高分子凝胶是由高分子的三维网络与溶液组成的多元体系, 是自然界中普遍存在着的一种物质形态, 生物机体的许多部分就是由凝胶构成的, 眼球就是一个例子。高分子形成三维网络结构有两种方式, 即物理交联和化学交联。前者是分子链通过缠结点、微晶区等物理结合形成三维网络, 这些交联点随温度等外界条件而变化, 会出现溶胶-凝胶转变。而化学交联是分子链靠共价键或配位键结合, 产生三维网络结构。本文只以共价键结合的高分子凝胶为讨论对象。

早在40多年前, Flory^[1]和Stockmayer^[2]就研究了电解质凝胶的溶胀现象。70年代末, 由于Tanaka等人发现了凝胶的体积相变(volume phase transition)现象^[3~5], 促进了该领域的发展。本文将介绍近10年来在体积相变理论与应用方面所取得的进步。

1 体积相变的基础理论

1980年, Tanaka等人^[4]发现化学交联的部分水解聚丙烯酰胺凝胶在水/丙酮混合溶液中, 其溶胀体积随丙酮浓度的增加而减小, 当丙酮达到某一浓度时, 这种体积变化表现为不连续的跃迁式, 他们称之为体积相变, 如图1所示。横座标为溶胀比的倒数 Φ/Φ_0 , Φ 与 Φ_0 分别为溶胀平衡时及溶胀前凝胶中高分子的体积分数; 纵座标为丙酮的体积浓度, 图1中还标明了聚丙烯酰胺凝胶试样的水解天数。可见水解程度

不同的凝胶, 出现体积相变的丙酮浓度不同。

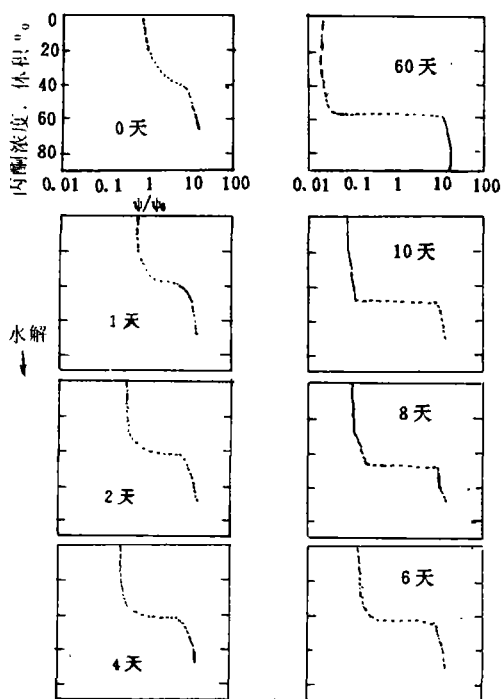


图1 水解日数不同的聚丙烯酰胺凝胶溶胀比倒数 Φ/Φ_0 与丙酮浓度的关系



童真 生于1956年6月。1982年1月毕业于华南工学院化学纤维专业, 1988年3月在日本国大阪大学理学部高分子学科获得理学博士学位。1989年1月任华南理工大学讲师, 1990年12月任该校教授。专业为高分子物理学及高分子材料, 研究方向为高分子材料物理化学, 目前的研究课题是功能高分子凝胶。

相变中体积变化的大小亦不相同。他们提出体积相变是平衡的热力学一级相变。

凝胶的体积之所以溶胀或收缩,是由于凝胶内部的溶液与其周围的溶液之间存在着渗透压 π 。 π 与溶剂的化学位 $\Delta\mu_0$ 有如下关系:

$$\pi = -\Delta\mu_0/V_0 \quad (1)$$

V_0 是溶剂的摩尔体积。根据 Flory 理论^(1,4), $\Delta\mu_0$ 中有来自 3 个方面的贡献,即高分子与溶剂混合的 $\Delta\mu_{0,mix}$, 电解质凝胶中的可迁移离子引起的 $\Delta\mu_{0,ion}$ 以及溶胀导致高分子网络变形所伴随的 $\Delta\mu_{0,ela}$, 所以

$$\Delta\mu_0 = \Delta\mu_{0,mix} + \Delta\mu_{0,ion} + \Delta\mu_{0,ela} \quad (2)$$

$\Delta\mu_{0,mix}$ 可由经典的 Flory-Huggins 格子模型计算,当分子量无限大时,

$$\Delta\mu_{0,mix} = RT[\ln(1-\Phi) + \Phi + \chi\Phi^2] \quad (3)$$

R 和 T 分别为气体常数和绝对温度, χ 是 Flory 相互作用函数。

高分子电解质凝胶中有可迁移的反离子存在,为满足电中性的条件,它们不能自由地扩散到凝胶外部的溶液中去。凝胶就象一个反离子不能通过的半透膜,在其两侧会产生渗透压。如果忽略固定于高分子网络上的电离基团之间以及它们与反离子的相互作用,当可迁移离子在凝胶中和外部溶液中的浓度分别为 c 和 c' ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$) 时,

$$\Delta\mu_{0,ion} = -RTV_0(c - c') \quad (4)$$

如果溶液中有添加盐时, c 与 c' 的关系按 Donnan 平衡条件计算;无添加盐时 $c' = 0$ 。设不含溶液的干凝胶中有效高分子链密度为 ν ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$), 每个有效链带有 f 个一价电离基,反离子也是一价,则:

$$\Delta\mu_{0,ion} = -RTV_0 f \nu \Phi \quad (5)$$

凝胶溶胀时高分子网络受到拉伸,导致构象熵减小,由理想橡胶仿射(affine)网络的弹性理论可得:

$$\Delta\mu_{0,ela} = RTV_0 \nu \Phi_0 \left[(\Phi/\Phi_0)^{1/3} - \frac{1}{2} (\Phi/\Phi_0) \right] \quad (6)$$

将(3)、(5)、(6)式代入(2)式,可得凝胶的

渗透压为:

$$\begin{aligned} \pi = & -\frac{RT}{V_0} [\ln(1-\Phi) + \Phi + \chi\Phi^2] \\ & - RT\nu \Phi_0 \left[(\Phi/\Phi_0)^{1/3} - \frac{1}{2} (\Phi/\Phi_0) \right] \\ & + RTf\nu \Phi \end{aligned} \quad (7)$$

上式称为凝胶的状态方程,它表达了 $\pi - \Phi - T$ 的关系。当溶胀达到平衡时, $\pi = 0$, 体积不再变化,(7)式可写成:

$$\begin{aligned} \tau \equiv 1 - 2\chi = & -\frac{V_0 \Phi_0 \nu}{\Phi^2} \left[(2f+1) \left(\frac{\Phi}{\Phi_0} \right) \right. \\ & \left. - 2 \left(\frac{\Phi}{\Phi_0} \right)^{1/3} \right] \\ & + 1 + \frac{2}{\Phi} + \frac{2\ln(1-\Phi)}{\Phi^2} \end{aligned} \quad (8)$$

τ 称为换算温度(reduced temperature),它反映了溶剂对高分子的特性,良溶剂时 $\tau > 0$, 贫溶剂时 $\tau < 0$ 。

Tanaka 等人利用(8)式计算了凝胶的理论溶胀曲线⁽⁴⁾(令式中的 $V_0\nu/\Phi_0^3 = 10$, $\Phi_0 = 0.05$), 其结果见图 2。对聚丙烯酰胺来说,水是良溶剂而丙酮是贫溶剂, τ 增大相当于丙酮浓度下降。在 $\tau > 0$ 的区域,无论电离基团密度 f 取何值,凝胶溶胀($\Phi/\Phi_0 < 1$),体积随 τ 连续变化(实线)。当 $\tau < 0$ 时, f 以 0.659 为临界值, $f < 0.659$ 时体积连续变化; $f > 0.659$ 时则会在某个 τ 处(虚线)出现体积相变。

研究表明,体积相变是凝胶态物质的普遍现象^[6-8]。为了从物质特性来描述体积相变现象, Cussler 等人发展了高分子溶液的格子流体(lattice fluid)理论,提出了可压缩格子模型,试图将凝胶的相图与对应的未交联高分子的溶液相图联系起来^[9,10]。Prausnitz 等人则通过在配分函数中引进氢键的相互作用能,建立了水凝胶的状态方程^[11,12]。然而,这些理论都只是对(3)式中的 Flory 相互作用函数 χ 作些改良。而对电解质凝胶来说,电离基之间的相互作用起着主要的角色。Konák 和 Bansil 在凝胶状态方程中用 Debye-Hückel 理论来描述这种相互作用^[13]。笔者还发现凝胶中的电离基密度 f 对其

剪切模量有很大的影响^[14],这表明电离基团的存在改变了分子链的构象,从而偏离了理想橡胶的弹性行为。

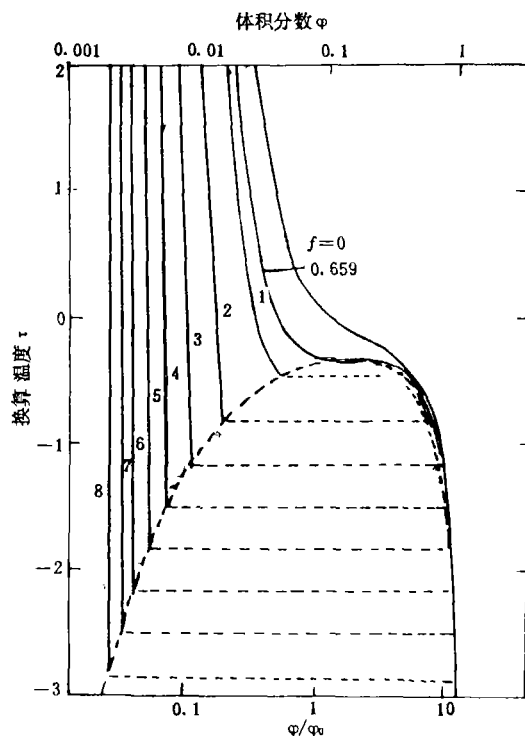


图2 电解质凝胶的理论溶胀曲线

2 导致体积相变的因素

从上述理论可知,凝胶体系的特性是由 χ 、 f 、 ν 三个因素来决定的,凡是可以改变这三个参数的变化,都可能影响体积相变。下面介绍一些溶液组成以外的因素。

2.1 由温度引起的体积相变

1984年,Hirokawa和Tanaka报告了不带电荷的聚N-异丙基丙烯酰胺凝胶(PNIPA)在纯水中的溶胀比随温度升高而减小、在33.2℃发生体积相变的现象^[15]。最近,Inomata等人研究了具有不同N-取代丙基的聚丙烯酰胺凝胶的相图^[16]。如图3所示,当N-取代基分别为环丙基(NCPA)、异丙基(NIPA)、正丙基(NNPA)时,丙基的空间体积依次增大,高分子网络的疏水性增强,使得发生体积相变(虚线)的温度也

依此顺序下降。其中聚NCPA凝胶中疏水基(环丙基)的体积最小,所以没有观察到体积相变。据此,他们认为疏水性相互作用是造成低温溶胀、高温收缩型体积相变的主要原因。但至今还没有找到描述此种相互作用的理论。

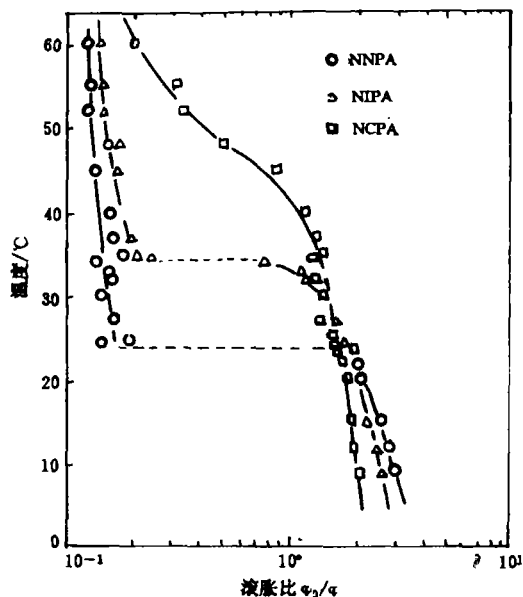


图3 不同N-取代丙基的聚丙烯酰胺凝胶的溶胀比 ϕ_0/ϕ 随温度的变化

NNPA—正丙基;NIPA—异丙基;NCPA—环丙基

2.2 由pH值引起的体积相变

在凝胶的高分子网络上可以引入强电离基团(如磺酸基)或弱电离基团(如羧酸基),笔者的结果表明,pH值的变化不会改变强电解质凝胶的溶胀特性,但对弱电解质凝胶的溶胀则有很大的影响^[17]。这是由于pH值的变化会引起弱电解质凝胶中电荷密度 f 发生变化,从而改变凝胶的渗透压。是Tanaka等人最早报告了由pH值变化引起部分水解的聚丙烯酰胺凝胶发生体积相变的发现^[4,18]。Ohmine和Tanaka的实验还发现添加盐的金属阳离子价态对荷电凝胶的体积相变有很大影响^[19]。他们认为凝胶内部电中性的要求使得反离子价数增高时,其浓度 c 就必须降低,由(4)式可知这会导致 π 减小,引起体积收缩。他们还试图以此来说明 Ca^{2+} 离子与生体肌肉收缩的关联。

最近,和田等人报告了一个有趣的结果^[20]。他们通过自由基共聚制得了同时带有负电荷基团 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠 (AMPSNa) 与正电荷基团 *N*-(3-二甲基胺)丙基丙烯酸酯 (NDAPA) 的 PNIPA, 其中电离基团对单体的总摩尔分数为 0.01。该凝胶的体积随温度的变化与单纯的 PNIPA 凝胶一样,仍属于低温溶胀高温收缩型。将这种两性凝胶发生体积相变的温度对负、正电离基摩尔比 (AMPSNa/NDAPA) 作图,就得到图 4 的实线。由图可知,无论哪一种电荷过量,净过量电离基的反离子都会引起渗透压升高,结果相变温度也升高。值得注意的是 50/50 的凝胶,尽管相变温度 (35 °C) 最低,但仍高于不带电荷的 PNIPA 的 33.2 °C,溶胀曲线的形状也不同。这说明虽然高分子网络上电荷的代数和为零,但电离基团之间的正负电荷协同相互作用仍影响着高分子链的行为,这对认识两性蛋白质的功能很有启发

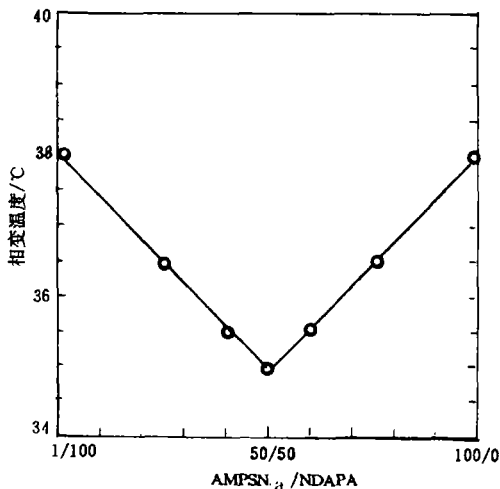
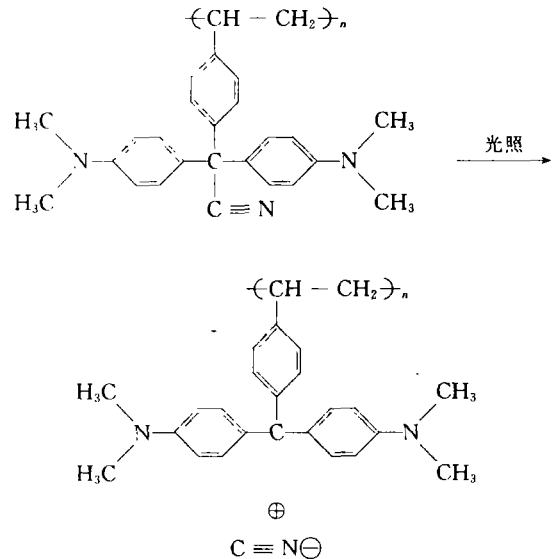


图 4 具有正负电离基的两性聚 *N*-异丙基丙烯酸酯凝胶体积相变温度与凝胶中负/正电离基单体摩尔比的关系

2.3 由光、电引起的体积相变

由光、电控制体积相变的光敏凝胶或电控凝胶是非常有应用前景的。光引发体积相变主要有两种途径,一种是用紫外线使凝胶离子化;

另一种是由可见光引起凝胶的局部温度变化。Mamada 等人^[21]将 bis[4-(dimethylamino)phenyl](4-vinylphenyl)methyl leucocyamide 与 NIPA 共聚制成光敏凝胶,当没有紫外线照射时,随温度升高,体积连续地缩小。如果将温度控制在 32 °C 而用紫外线照射已收缩了的凝胶,则发生下列离子化反应,在



凝胶中形成离子,从而发生溶胀,出现不连续的体积变化。Suzuki 和 Tanaka^[22]在 PNIPA 凝胶中引入了吸光分子——叶绿素(chlorophyllin),没有光照时凝胶体积随温度升高而连续收缩。一旦受到光照,光能被吸收,导致凝胶局部的温度升高,引起体积的不连续变化。这两种光敏凝胶都有一个共同特点,就是当温度控制在 PNIPA 相变温度时,随着光的照射或遮断,可以控制凝胶体积发生不连续的、可速的变化。

由电场引起凝胶体积相变的机理至今仍不清楚,有人认为是因为反离子在电场作用下在凝胶内部迁移,于是形成不同部位的 pH 值不同,从而导致溶胀或收缩^[23,24]。图 5 显示了部分水解的聚丙烯酰胺凝胶在水/丙酮=50/50(体积)混合溶液中,其体积随电场电压的变化。当电压较低时,仅是与正极接触的部分收缩;随着电压升高,收缩范围向负极扩大,最后整个试样收缩^[23]。

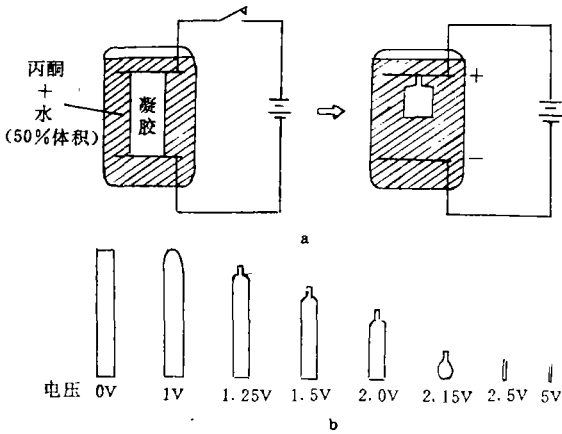


图 5 电场引起的聚丙烯酰胺凝胶的体积变化(a)
及电压与试样体积的关系(b)

2.4 由生化反应引起的体积相变

Kokufuta 和 Tanaka^[25] 把兔肝脂肪酶 (EC3.1.1.1.) 固定在热敏凝胶 PNIPAA 中, 用以催化脂肪族酯的水解反应, 通过反应物与产物的浓度变化来控制凝胶的体积相变。图 6a 是这种凝胶在 47.3 mmol/L 丁酸乙酯溶液中, 溶胀比 (试样溶胀平衡与收缩后的直径之比 $d/d_{\text{collapsed}}$) 随温度变化的相图。酶的失活与否对相变温度 (虚线) 有很明显的影响。其原因就在于当酶具有活性时, 溶液中反应物在酶催化下水解, 使溶液的组成发生了变化。图 6b 则反映了在一定温度下 (酶具有活性时的相变温度 28.9 °C), 酶固定在凝胶中 (黑点) 和溶于溶液中 (白点), 凝胶在丁酸乙酯溶液中体积变化的响应速度。由图可见, 当凝胶带有固定化酶时, 放入反应物溶液就立即发生体积变化; 而把酶溶于反应物溶液时, 要在 80 分钟后才开始溶胀。这是因为固定于凝胶内部的活性酶会迅速地改变凝胶内部及其周围局部溶液的组成, 尽管溶液总体的组成在宏观上还没有变化, 但这种局部组成的变化就足以改变凝胶的溶胀条件, 引起体积变化。

除了通过生化反应改变溶液组成来控制体积相变外, 他们还利用酶催化反应来改变溶液的 pH 值、反离子浓度从而控制体积相变^[26]。这

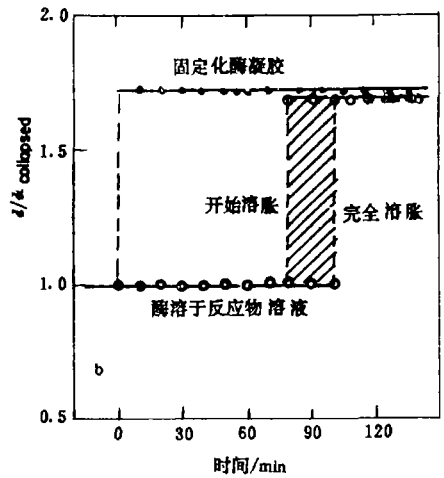
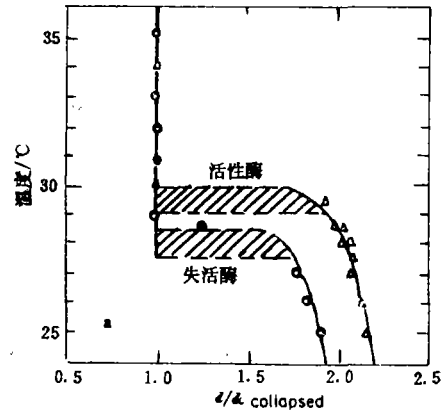


图 6

- (a) 含酶 PNIPAA 凝胶在丁酸乙酯溶液中的溶胀曲线;
- (b) 含酶凝胶;
- (•) 与酶溶于溶液时凝胶;
- (o) 在 28.9 °C 丁酸乙酯溶液中的溶胀响应曲线

些结果表明, 通过凝胶的体积相变, 可以将生化反应产生的化学能转换成机械能输出, 还可利用酶的选择性, 赋予凝胶对特定的分子作出响应的能力。

3 凝胶体系的应用

凝胶体系的应用是非常广泛的, 而且上述各种引起体积相变的因素又可以成为控制凝胶的手段, 这就进一步拓宽了凝胶的应用领域。当然, 这些应用不会局限于体积相变这一单独的现象, 而是追求凝胶的微观结构与其物理、化学、生化、力学等特性的最佳耦合。

3.1 控制药物释放

最理想的投药方式应该是在需要的时刻、以合适的速率、将所需剂量的药物投到人体需要的部位。这种给药系统称为 DDS(drug delivery system), 包括控制释放(control release)和目标药物(target drug)。高分子凝胶在环境的刺激下溶胀或收缩, 可以改变包埋于其中的药物向外扩散的速率, 实现药物的控制释放。

Bae 等人曾研究了在磷酸盐缓冲溶液中消炎痛(indomethacin)从 PNIPA 凝胶中放出的过程^[27], 结果如图 7 所示。在 30℃ 时消炎痛的释放速率为零, 而当温度跃降至 20℃ 时, 立即有消炎痛释出, 可见其为温度控制脉冲型释放。释放一般有压榨式(squeezing)和皮壳式(skin)两种机理, 前者随温度升高凝胶体积收缩, 将其内部的溶液(水和药物)一起挤压出来; 后者则温度升高凝胶表面迅速收缩, 形成致密的表皮层, 使其内部的溶液更加难以扩散出来。图 7 的释放就属于后一种机理。

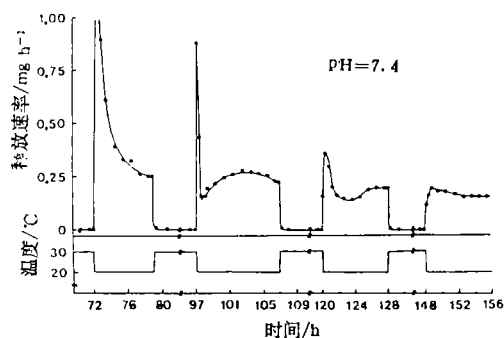


图 7 消炎痛从 PNIPA 凝胶中释放的速率与温度的关系

还有控制胰岛素释放的研究^[28]。将葡萄糖氧化酶(GOD)与甲基丙烯酸(二乙基胺)乙酯凝胶一起制成复合膜, 用做胰岛素的胶囊。当外界的葡萄糖浓度升高时, 糖在 GOD 的作用下氧化成葡萄糖酸, 于是膜中的 pH 值下降, 高分子网络上的正氮离子增多, 结果造成凝胶溶胀, 胰岛素大量释放。所以由特定的物质可以控制药物的释放。

3.2 将化学能转变成机械能的换能材料

这种功能称为 chemomechanics, 是能够直接将化学能转变成机械能的材料, 因此也是一种仿生材料。这种材料的设计原则是将高分子网络在外界刺激下发生的微观的构象变化转变成宏观的材料整体的机械运动。利用这种特性可以开发人工肌肉、促动器(actuator)等。早在 40 年代末期, Kuhn^[29]、Katchalsky^[30] 就开始了以凝胶为换能材料的“化学发动机”的研究, 到了 60 年代, 人工肌肉的收缩力等指标已接近动物肌肉的水平^[31]。

铃木等人^[32]用反复冷冻解冻法制出了聚乙烯醇/聚丙烯酸/聚烯丙基胺凝胶薄膜, 将其安装在图 8 的装置上。改变溶液组成, 凝胶体积随之变化, 驱动荷重, 实现化学能向机械能的直接转换。经 33 次冷冻、解冻厚度为 10 μm 的薄膜, 当荷重为 1.4 kg · cm⁻² 时, 响应时间为 0.12s, 输出能量密度为 0.106 W · cm⁻³, 与动物肌肉相近。

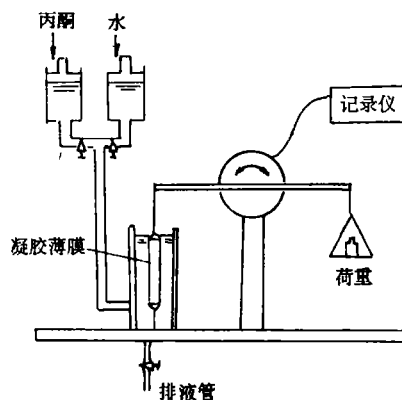


图 8 测量凝胶换能材料动态响应装置的示意图

Shiga 等人^[33]发现对浸泡在电解质溶液中的丙烯酸钠/丙烯酰胺共聚凝胶施加电场时, 尽管凝胶没有与电极接触, 但仍发生了变形, 且与文献[20]的现象不同。他们利用该现象制作了人工手指、人造鱼等样品。

除此之外, 还有温差^[34]、pH 值^[35]等驱动方式, 所产生的机械能也不局限于直接以能量的形式输出, 还可以转换成材料其它形式的响应。用电场控制过滤膜的孔径就是这方面的一个例子^[36]。

3.3 物质分离材料

作为物质分离用的材料,凝胶早已广泛地服务于各种液相色谱中了。前几年 Cussler 等人报告了利用热敏型 PNIPAA 凝胶浓缩溶液的方法^[37]。他们先把收缩了的凝胶投入溶液中,在低温下凝胶溶胀而吸收溶剂,然后过滤分离出浓缩后的溶液。再将吸收了溶剂的凝胶加热,超过相变温度后体积收缩放出溶剂,重新投入使用。对分子量不同的各种物质进行浓缩实验的结果,溶质的分子量越高则浓缩的效果越好。用凝胶分离蛋白质、酶、微生物等活性物质,可以避免加热等方法所产生的副作用。Trank 等人用凝胶来分离大豆蛋白质,与以往的酸凝法比较,质量、收率都较好^[38]。

4 结 束 语

凝胶体积相变的研究方兴未艾。从基础研究的角度来看,如何制备结构可以完全表征的共聚凝胶试样及如何描述荷电基团间的相互作用,这是实验和理论方面的两个关键问题。利用凝胶的各种尝试则刚刚开始,是有待深入开发的领域。值得特别指出的是,由于凝胶体系与生物机体在结构上的相似性,认识凝胶物质的运动规律对于理解生命过程的一些现象具有非常重要的意义。

致谢:感谢国家自然科学基金和国家教委年轻教师基金所给予的资助。

5 参 考 文 献

- Flory P J. Principles of polymer chemistry. Ithaca, New York: Cornell University Pr, 1953
- Stockmayer W. J. Chem. Phys., 1943, 11 : 45; ibid, 1944, 12 : 125
- Tanaka T. Phys. Rev. Lett., 1978, 40 : 820~823
- Tanaka T. Fillmore D J. Sun S - T, et al. Phys. Rev. Lett., 1980, 45 : 1636~1639
- Tanaka T. Scientific American, 1981, 244 (1) : 110~123
- Amiya T, Tanaka T. Macromolecules, 1987, 20 : 1162~1164
- Katayama S, Ohata A. Macromolecules, 1985, 18 : 2781~2782
- Hirokawa Y, Tanaka T, Sato E. Macromolecules, 1985, 18: 2782~2784
- Marchetti M, Prager S, Cussler E L. Macromolecules, 1990, 23: 1760~1765
- Marchetti M, Prager S, Cussler E L. Macromolecules, 1990, 23: 3445~3450
- Prange M M, Hooper H H, Prausnitz J M. AIChE J., 1989, 35 : 803~813
- Hooper H H, Baker J P, Blanch H W, et al. Macromolecules, 1990, 23: 1096~1104
- Koňák Ć, Bansil R. Polymer, 1989, 30 : 677~680
- Tong Z. Macromolecules, 投稿中
- Hirokawa Y, Tanaka T. J. Chem. Phys., 1984, 81: 6379~6380
- Inomata H, Goto S, Saito S. Macromolecules, 1990, 23 : 4887~4888
- 童真, 刘新星. 1992 年全国高分子学术论文报告会. 长春: 1992 年 8 月
- Hirokawa Y, Tanaka T, Katayama S. Microbial adhesion and aggregation. Berlin and New York: Springer - Verlag, 1984
- Ohmine I, Tanaka T. J. Chem. Phys., 1982, 77: 5725~5729
- 和田直纯, 梶间由哲, 八木康彦等. Polym. Prep. Japan, 1991, 40: 4217~4219
- Mamada A, Tanaka T, Kungwachakun D, et al. Macromolecules, 1990, 23: 1517~1519
- Suzuki A, Tanaka T. Nature, 1990, 346: 345~347
- Tanaka T, Nishio I, Sun S - T, et al. Science, 1982, 218: 467~496
- Osada Y. Adv. Polym. Sci. Berlin: Springer - Verlag, 1987, 82: 1~46
- Kokufuta E, Tanaka T. Macromolecules, 1991, 24: 1605~1607
- Kokufuta E, Zhang Y - Q, Ilmain F, et al. Polym. prep. Japan, 1991, 40: 4204~4206
- Bae Y H, Okano T, Hsu R, et al. Makromol. Chem., Rapid Commun., 1987, 8: 481~485
- Ishihara K. Report of the Institute for Medical and Dental Engineering, 1988, 22: 7
- Kuhn W. Experientia, 1949, 5: 318~319
- Katchalsky A. Experientia, 1949, 5: 319
- Katchalsky A, et al. Size and shape changes of contractile polymers. Wasserman A. Ed. Oxford: Pergamon Pr, 1960

(下转第 126 页)

(四川大学化学系)/高分子材料科学与工程。1992, (5):78~82

聚甲基丙烯酸甲酯/聚丙烯酸乙酯互穿网络体系相逆转、相态结构与性能的研究/柯毓才(中科院化学所)/高分子学报。1992, (6):656~663

聚甲基丙烯酸甲酯/聚醋酸乙烯酯共混相分离过程的标度行为与逾渗结构/宋默(中科院广州化学所)/高分子学报。1992, (4):419~424

聚甲基丙烯酸 β -羟乙酯-N-乙烯基吡咯烷酮-苯乙烯三元共聚体系研究 I. 结构和性能的关系/薛巍(中科院广州化学所)/高分子材料。1992, (3):4~9

聚甲醛自然老化的 SEM 研究/张淑芳(中国兵器工业部第五三所)/分析测试通报。1992, (4):78~79

聚甲亚胺类新导电高聚物的电子性质/苏忠民(东北师范大学化学系)/科学通报。1992, 37(17):1568~1571

聚醚醚酮的结晶与熔融行为研究/张志毅(中山大学材料所)/高分子材料科学与工程。1992, (6):51~56

聚醚酰亚胺/酚酞型聚醚醚酮共混体系相容性的稀溶液粘度法研究/王伟(中科院长春应化所)/高分子学报。1992, (6):748~751

聚酰亚胺膜的分子结构与透气性能之间关系的研究 I./李悦生(中科院长春应化所)/应用化学。1992, (4):87~90

尼龙-6/高岭土界面相互作用对其复合材料力学性能和流变行为的影响/于中振(中科院化学所)/高分子学报。1992, (6):736~741

嵌段聚酯型聚脲氨酯弹性体的热转变研究/郭晓战(河南化学所)/高分子学报。1992, (6):670~675。

全同立构聚丙烯的晶片形态/陈寿羲(中科院化学所)/高分子学报。1992, (5):592~597

热致液晶共聚酯对聚丙烯结晶的诱导作用/何嘉松(中科院化学所)/高分子学报。1992, (5):598~605

溶液中聚电解质分子内激态缔合体的形成/王魁珍(浙江大学化学系)/高分子学报。1992, (6):641~647

三氯乙酸刻蚀法观测尼龙球晶的形态/杨佳生(中科院化学所)/高分子学报。1992, (6):708~714

添加填料的聚乙烯和聚丙烯的热氧化和光氧化的研究/胡兴洲(中科院化学所)/高分子材料科学与工程。1992, (5):46~51

序列嵌段共聚酯液晶高分子相转变动力学及机理研究/王尚儿(中科院长春应化所)/高分子学报。1992, (4):464~470

乙烯-乙烯醇共聚物的取代化学位移(SCS)和序列结构/周子南(中科院长春应化所)/高分子科学。1992, (4):299~303

用核磁共振方法研究聚硅氧烷类液晶侧链的结构异构/黄建华(上海交通大学材料所)/高分子学报。1992, (6):742~747

用马来酸化聚丙烯增强聚丙烯与尼龙-66 的相容性/李孝三(中科院化学所)/高分子科学。1992, (4):328~335

(宋恩兰 胡俊玲)

(上接第 97 页)

32 铃木诚等. 高分子论文集(日). 1989, 46: 603~611

33 Shiga T, Hirose Y, Okada A, et al. IUPAC 32nd intern. symp. on macromol. Kyoto: Aug. 1988

34 平佐兴彦. 日本ゴム协会志. 1990, 63: 29

35 奥居德昌等. 高分子加工(日). 1988, 37: 314~319

36 Osada Y, Hasebe M. Chem. Lett., Japan, 1985, 1285~1288

37 Freitas R F S, Cussler E L. Chem. Eng. Sci., 1987, 42:97~103

38 Trank S J, et al. Food Technol., 1989, 43: 78~83

Volume Phase Transition of Polymer Gels

Tong Zhen

(Research Institute of Materials Science, South China University of Technology, Guangzhou, Postcode: 510641)

Summary The fundamental principles of the volume phase transition was briefly introduced here for polymer gels. Developments in the last decade for controlling this transition by temperature, pH value, light, electricity, and bioreaction were systematically summarized. And some applications were also presented in this paper.

Key words Polymer gel, Volume phase transition, Chemomechanic material, Drug controlled release, Swelling