

2004 年度我国内地高分子科学基础研究进展概述

董建华

(国家自然科学基金委员会, 北京 100085)

摘要:对 2004 年度我国高分子科学领域的某些重要研究成果和动态进行了简要介绍, 包括高分子合成、树状高分子及其组装、光电活性聚合物、纳米复合体系、超双疏聚合物表面、聚合物囊泡、酶模拟和胶体晶体图案化组装等。

关键词:高分子科学; 2004 年度进展概述; 成果与动态

引言

近年来, 我国内地高分子科学基础研究取得了长足的进步, 在国内外学术期刊发表了大量有影响的重要学术论文。其中许多论文发表在国外有重要影响的学术刊物上, 并引起国际同行的关注, 但国内多数同行尚不甚全面了解。本文仅对作者了解到的一些发表在国外学术期刊且有一定影响的研究工作给予简要介绍, 期望能使读者对我国高分子学者在 2004 年中的某些重要研究成果和动态有所了解。

1 高分子合成

以环状内酯和碳酸酯共聚合获得的脂肪族共聚物具有可水解性、生物可降解性和细胞相容性, 是潜在的医用高分子。这种共聚物的性能强烈依赖于其组成。

沈之荃等^[1]用三(2, 6-二叔丁基-4-甲基苯酚)钐催化三甲撑碳酸酯(TMC)和 ϵ -己内酯(CLT)以配位负离子机理共聚, 他们利用单体活性差别, 通过控制反应温度、单体加料比、单体投料顺序等参数, 合成了一系列具有不同序列分布的共聚物。如在 0°C 时, TMC 活性高于 CLT, 单体投料比为 $[TMC]/[CLT]$ 为 3/7 时, 得到的聚合物序列为 PTMC-P(TMC-alt-CLT)-PCLT; 而分批加料时, 可得到序列分布不同的嵌段共聚物, 如将 CLT 加到 PTMC 增长链时, 得到 P(TMC-*b*-CLT); 将 $[TMC]/[CLT]$ 为 3/7 的单体混合物加到 PCLT 的增长链时, 则得到 PCLT-PTMC-P(TMC-alt-CLT)-PCLT。论文发表后被美国化学会网站 Heart Cut 于 2004 年 3 月 15 日进行了介绍评述。

CO₂和环氧丙烷聚合生成脂肪族聚碳酸酯的反应是最有潜力的绿色聚合过程。聚合催化剂、聚合效率、反应条件、聚合物结构和聚合物相对分子质量调控是目前受到关注的课题。吕小兵研究小组设计出一种基于手性金属 Co(III)配合物/季铵盐的亲电-亲核双功能催化体系^[2], 可以在室温和低至 0.2MPa 压力下催化 CO₂和环氧丙烷的聚合反应, 高选择性得到呈窄分布的光学活性聚碳酸丙酯, 催化活性最高可达 257 转化数/小时, 比文献上 Co(III)配合物单独催化的活性高 2~3 倍, 聚合物中碳酸酯单元高于 99%, 头-尾相接单元高于 95%, 且在一定条件下可完全降解为环状碳酸丙酯。论文发表后被美国化学会《化学与化工新闻》2004 年 7 月 14 日进行介绍和评述。吕小兵等^[3]还以外消旋环氧烷和 CO₂直接共聚得到光学活性的丙撑碳酸酯。

2 树状高分子及其构筑、特殊性能

颜德岳等^[4]在不规则聚合物的分子自组装这一研究方向上取得了重要进展。在国际上报道了宏观分子自组装现象, 得到了一种全新的分子自组装体, 即厘米长度、毫米直径的宏观多壁螺旋管, 突破了长期以来分子自组装的尺度限制, 将分子自组装的研究拓展到了宏观尺度, 拓宽了分子自组装的研究内容和范围; 该工作实现了不规则树状高分子的自组装, 真正体现了分子自组装“从微观不规则到宏观规则,

从无序到有序”的普遍规律。他们还就树状高分子研究进展进行了系统总结,撰写的综述在有重要影响的评述期刊上发表^[5]。

唐本忠等^[6]以间位三炔烷氧基取代苯为单体经偶联聚合合成树状聚苯炔。由于炔氧基的存在,所得树状高分子具有很好的溶解性。聚合物具有优异的热稳定性和很高的折光率,热降解温度高达 550℃,在蓝光区域有很强的光致发光性能,有望用于光子学器件。美国化学会《化学与化工新闻》周刊 2004 年 7 月 19 日做了专题评述。

张希等借鉴自然界中的分子组装思想,开展了有机、聚合物的层状构筑与功能组装研究,在 2004 年又取得了新进展。

聚合物多层膜与超疏水表面的构筑:聚电解质在液/固界面交替沉积形成的多层膜具有稳定性与通透性相结合的特点。将其与电化学沉积相结合,张希^[7]与江雷、李晓原合作,以聚电解质多层膜为基体,发展了以电化学沉积方法制备特定形貌的金、银微-纳米结构的新方法,并进一步用自组装单层膜修饰,成功地实现了超疏水表面的构筑。

表面胶束的形态控制与稳定化新途径:张希等^[8]以可聚合两亲表面活性剂 11-丙烯酰氧基十一烷基三乙基溴化铵在云母表面形成胶束,利用 γ -射线辐照聚合不需要外加引发剂并可以在室温聚合等优点,将 γ -射线用于引发可聚合表面胶束的聚合,制备了稳定的表面胶束,两亲性分子可自组织形成具有精确尺寸和形状的胶束结构,可用作制备纳米微结构材料和模拟生物矿化过程等。未聚合胶束在干态或稀释时均不稳定,未形成胶束的小分子的聚合产物不能在云母表面形成胶束。这种通过可聚合胶束形成的稳定结构可用来进行两亲性组装体的详细结构的表征,为纳米材料模板合成拓展了新途径,从而为组装有机纳米结构提供了新思路。此论文一发表,美国化学会的 Heart Cut 就在 2004 年 5 月 31 日上做了评述。

在可聚合小分子和树枝状高分子的荧光和聚集行为研究方面分别取得进展。李子臣等^[9]基于烯类单体的“荧光结构自淬灭”现象,合成了系列马来酰亚胺化合物,利用马来酰亚胺基团特殊的化学反应性质,控制分子中 C=C 双键的可逆反应,从而在分子水平上实现了温控荧光“开关”,并进一步观察到分子在溶液中的可逆有序聚集行为。贾欣茹和李子臣等^[10]以不同代数(G⁰-G⁵)的 PAMAM 树状高分子为研究对象,深入系统地研究了树枝状分子代数对荧光性质和聚集行为的影响。他们通过对不同代数的 PAMAM 分子的外围进行荧光生色团修饰,发现荧光测定结果可以揭示树枝状分子形状随代数的变化规律;G¹-G³ 分子可以在水中形成囊泡结构,其大小和聚集数随代数的增加而减小,囊泡间的复合来源于分子间的氢键作用,并进一步用荧光方法精确测定了囊泡的壁厚。

温敏壳层树枝状核壳纳米结构^[11]以外端带有十六个羟基的星形聚合物为起始物,先以马来酸酐反应将羟基转换成丁烯二酸单酯,再经与硫代苯甲酸进行 Michael 加成,制得星形 RAFT 引发剂,加入异丙基丙烯酰胺,聚合得到壳层为温敏型聚异丙基丙烯酰胺的树枝状聚合物。当温度从 24℃ 升到 38℃,球型树状分子的动力学半径从 19nm 下降到 10nm;而在降温时,发生可逆过程。这种树状分子的内部空腔可用来作为客体分子的包裹载体,进而实现温敏控释、分离、催化和诊断等。

3 光电活性高分子

薄志山等^[12]在有机、高分子发光材料领域取得新进展。他们采用将高效蓝光材料——聚芴,制备得到了聚芴为臂卟啉为核的一系列单分散星形聚合物。这种新型含卟啉聚合物外围的聚芴臂与卟啉核也是共轭连接,芴臂吸收蓝光并将能量转移至卟啉核,最终发出饱和的红光。聚芴臂的引入使得卟啉具有相当好的溶解性,且因聚芴在卟啉间起了间隔作用,使此聚合物的固态膜避免了由于卟啉聚集引起的淬灭,发光量子效率比常用的卟啉化合物提高了一倍多。这一新进展在很大程度上解决了卟啉类化合物作为红光材料使用中的问题。

红光材料作为三原色有机发光材料之一,目前主要是通过物理掺杂的方法,将红光染料掺杂到宽带隙的主体材料中制备,能量通过空间传递原理从主体材料转移至红光染料。目前具有实际应用价值的红光染料很有限,卟啉是其中效率和稳定性较好的。但是因为通常的卟啉如四苯基卟啉(TPP),其自身发光

效率仅有 0.11, 且其掺杂浓度超过 8% 即发生聚集, 溶解性差, 使用中受到很大限制。考虑到通过化学键的能量转移速率是通过空间传递速率的近百倍, 将发光量子效率很高的蓝光材料聚芴直接连接到卟啉核上, 制备得到的芴臂卟啉, 其本身就是一种单分子的主-客体能量转移体系, 因其特殊的共轭结构和空间结构, 一举解决了通常卟啉化合物荧光量子效率低、易发生聚集产生荧光猝灭、溶解性差等问题。有趣的是, 这种芴臂卟啉在膜中从蓝光到红光的能量转移更为彻底, 当芴臂超过一定长度时就可以得到饱和的红光, 这使得其更适合于制备器件。

已有的文献报道用 Wittig 反应合成具有聚苯撑乙烯时均采用双(三苯基膦)对二亚甲苯作为 ylide, 易生成顺式、反式烯烃结构混合, 所得聚合物分子量较低。为了改进这类聚合物的合成, 王利祥^[13]及其研究小组将 ylide 中的苯基改换成正丁基, 以双(氯甲基)苯与三丁基膦在 DMF 中回流制备得到双(三正丁基膦)对二亚甲苯, 这样得到的聚合物主要是反式烯烃结构(从 60% 提高到 98%), 大大提高了聚合物发光效率和 OLED 的性能, 同时所得聚合物重均分子量也从 9000 提高到 89400, 且具有很好的溶解性。聚合物中 PPV 反式构象百分比提高, 致使聚合物 T_g 升高, 热稳定性提高。相关结果发表后, 引起国际同行关注, 在 2004 年 6 月 14 日 ACS 网站 Heart Cut 上做了评述。

刘忠范^[14]研究小组用层状介孔结构过硫酸盐作为模板, 制备了聚吡咯纳米线或纳米带。在 0~5℃ 下将过硫酸铵、十六碳烷基溴化三甲铵(CTA)和吡咯单体混合, 强烈搅拌, 获得白色沉淀, 其中吡咯是疏水性的, 处于(CTA)₂S₂O₈胶束内, 经过 24h 后, 经氧化聚合形成聚合物, 随着氧化聚合(CTA)₂S₂O₈被还原为硫酸盐, 层状结构逐渐破坏, 留下导电高分子聚吡咯纳米线或纳米带。论文发表后在 2004 年 9 月 13 日 ACS 网站 Heart Cut 上做了评述。

曹镛等^[15]通过 Suzuki 偶联聚合反应合成了一系列氨基烷基取代芴与苯并噻唑共聚物, 并通过聚合后末端氨基的反应制备了季铵化聚电解质衍生物。聚合物可溶于环境友好溶剂, 在紫外光照下, 通过苯并噻唑窄能带的激子捕获实现有效的能量转移。对中性或季铵化共聚物膜, 只需要 1% 的苯并噻唑就能淬灭芴的发光。因减少了激基复合物的形成, 共聚物的光致发光效率大大增强。以高功函数金属 Al 为正极, 此类共聚物为发光层制备的发光二极管具有高达 3% (中性聚合物) 和 1% (季铵化) 的外量子效率。这意味着此类共聚物在下一代 PLED 平板显示中是很有潜力的发光聚合物。

以共轭与非共轭聚合物同铱配合物掺杂的高效饱和红色磷光聚合物发光二极管^[16]。所用是磷光染料是铱配合物(PhqIr), 共轭聚合物包括共轭结构的超支化对位取代三芳胺-聚芴(PFTA)、倍半硅氧笼烷(POSS)封端的聚(9,9-二癸烷芴)[PFO(poss)], 非共轭聚合物包括 PVK。对于以 2% PhqIr 掺杂 PFO(poss)-PBD(30wt %)器件, 最高外量子产率高达 12%ph/el, 表明主体聚合物和客体磷光三线态能级相对值非常重要。还发现其它因素对外量子产率也有很大影响。在 624nm 饱和红光发光效率为 5.2 cd/A。在电流强度升高到 100 mA/cm² 时, 器件效率仍然保持很高, 最高外量子产率高达 9.7%ph/el, 在 624nm 饱和红光发光效率为 4.2 cd/A。

用简单反应制备非线性光学活性聚合物: 聚二氯膦腈具有热稳定性好、抗氧化性能好的特点, 并在较宽的波长范围内具有优异的光学透明性, 侧基的可取代性提供了调控性能的可能性, 秦金贵等^[17]通过侧基氯的取代反应制备了侧链为具有非线性光学基团的聚膦腈, 该聚合物可溶于普通有机溶剂, 该聚合物膜经极化后二阶非线性光学性能 d₃₃ 值高达 27 pm/V。论文发表后在 ACS 网站上于 2004 年 3 月 1 日的 Heart Cut 栏目做了评述。

有机薄膜场效应管薄(OTFT)膜技术涉及到半导体分子在电子器件如显示器中的应用。场效应管显示器价格相对低廉, 但载流子迁移率尚不高。要实现 OTFT 实用化, 需要进一步研究性能优异的有机半导体材料和器件结构。闫东航^[18]研究具有“三明治”结构的双层 TFT, 其性能比相应的单层器件好。他们将源-漏电极夹在两层酞菁化合物之间, 所用酞菁化合物或为酞菁铜与酞菁钛或两者的混合物, 这个结构的器件载流子迁移率高达 0.11 cm²/V·s, 升高 2.8 倍, 低阈值电压 28.9V, 降低了 7.4 倍, 开关电流比保持不变(10⁵:1)。该文章发表后引起国际同行的关注, 被美国化学会网站 Heart Cut 于 2004 年 2 月 16 日进行了介绍评述。

导电高分子与无机纳米微粒的相容性一直是难以解决的问题。王策等^[19]将巯基羧酸包覆的 CdS 与聚苯胺复合,以羧酸与聚苯胺间氢键和静电作用力成功将半导体 CdS 纳米粒子分散于聚苯胺导电高分子微米线中,线状结构 CdS 与聚苯胺复合物光致光谱比小分子体系蓝移 14nm。论文发表以后引起了国际同行的广泛关注,美国化学会主办的网站立即于 2004 年 7 月 19 日 Heart Cut 进行了介绍和评述。

4 超双疏聚合物

浸润性是固体表面的重要特征之一,由表面的化学组成和微观几何结构决定。

江雷等^[20]成功地通过调节“光”和“温度”,实现了纳米结构表面材料超疏水与超亲水之间的可逆转变,制备出超疏水/超亲水“开关”材料,研究成果在基因传输、无损失液体输送、微流体、生物芯片、药物缓释等领域具有极为广阔的应用前景。

在热响应超疏水-超亲水可逆“开关”研究中,他们用表面引发原子转移自由基聚合方法,在基底上制备温度响应高分子聚异丙基丙烯酸酯薄膜,通过控制表面粗糙度实现了在很窄的温度范围内(10℃)超亲水和超疏水性质之间的可逆转变。在低温时,羰基和氨基被水分子组合,分子间氢键是主要的驱动力;随着温度的升高,分子内氢键起了主要作用,分子链采取更为紧密的排列方式,排斥了水分子。这种界面性质的可逆开关现象是通过表面化学修饰和表面粗糙度相结合,由热诱导所导致的。该杂志将这一重要成果推选为这期^[20]的 VIP(Very Important Paper)文章和封面,并在封面说明中写道:“阴和阳是中国古代哲学中自然及宇宙中的两个相反的性质,该项工作正是通过外场作用将两个完全相反的性质在同一个界面上实现了可逆的转化”。这篇文章发表后很快被《科学》杂志主编推选为化学方面的亮点,并在 2004 年 1 月 16 日出版的《科学》杂志以《超级开关》为标题,报道了该项研究成果。

他们^[21]以聚苯乙烯通过静电纺纺的方法制备出一种具有多孔微球与纳米纤维复合结构的超疏水薄膜。其中多孔微球对薄膜的超疏水性起主要作用,而纳米纤维则交织成一个三维的网络骨架,“捆绑”住多孔微球,增强了薄膜的稳定性。该论文被编辑选为本期“值得报道的新闻”,编辑认为:“……要制备具有荷叶效应的自清洁超疏水表面材料还有很长的路要走,而中国的研究人员在正确的方向上取得了很有意义的进展……一个由江雷领导的研究小组采用一种普通的塑料-聚苯乙烯——制备出一种具有超疏水性质的塑料薄膜……”。

徐坚^[22]与董金勇的课题组合,在仿生表面研究上取得了创新性进展。在已有文献报道的具有自清洁功能的超疏水表面制备中,一般使用极低表面能的含氟、硅基团的物质对表面进行修饰,以降低材料表面的表面能。然而,自然界中具有自清洁功能的荷叶、芸苔等植物表面仅为表面能较低的植物蜡所覆盖。

他们应用聚丙烯-*b*-聚甲基丙烯酸甲酯两嵌段共聚物作为成膜物质,用直接成膜法得到了具有三维微纳米结构的聚合物表面。利用两嵌段共聚物在选择性溶剂中溶解性不同而得到多分子胶束溶液,单一胶束粒径在 50~200nm 之间。在溶剂挥发过程中,胶束彼此之间聚集以减小体系的表面能,形成尺寸在 1~2μm 的球形胶束团聚体,每个团聚体的表面为众多纳米级的单个多分子胶束所覆盖,构筑聚合物涂层表面具有与天然荷叶表面相似的微纳双重结构,这一高分子仿生表面表现出类似天然荷叶的自清洁功能,5μm 水滴的接触角为 160°,滚动角为 9°。

以普通的高分子材料构筑出具有仿荷叶的微纳双重结构表面。表面的浸润性是由表面组成和表面微观结构两方面所决定,此结果表明浸润性对表面微观结构依赖性更大。只要能构筑合适的表面仿生微观结构,无需低表面能物质的修饰就可得到类似荷叶的自清洁仿生表面。

徐坚等^[23]依据具有自清洁特性的天然荷叶表面微结构——每个微米级乳突同时又是由许多纳米级小乳突构成,通过分子设计制备出聚合物的微米-纳米双重结构,利用聚合物在溶剂蒸发过程中自聚集、曲面张力和相分离的原理,以聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和带氟端基聚氨酯(FPU)溶液在玻璃板上在室温和大气条件下一步法直接成膜构筑类似荷叶微纳双重结构的聚合物表面,其中 PMMA 表面上有 FPU 的纳米乳凸,得到了超疏水和疏油性质的仿生涂层,水和油的接触角可高达 166°和 140°,水珠在表面上可

以自由滚动,具有与荷叶表面相似的自清洁效应,同时该仿生表面还具有类似荷叶的“自修复”功能,仿生表面最外层在被破坏的状况下仍然保持了超疏水和自清洁的功能。

论文发表后在 2004 年 3 月 29 日 ACS 网站 Heart Cut 上做了评述。

5 聚合物液晶

黄勇等^[24]长期以纤维素衍生物所形成的液晶相为主要研究对象。他们利用可聚合单体为溶剂,对纤维素衍生物胆甾型液晶相溶液中各织构形成过程和结构进行了研究。

通过研究发现胆甾相结构中的螺距、分子链间距及胆甾相的光学性能与浓度的具体变化规律和定量的关系式;并通过快速聚合溶剂分子的方法获得了保持原胆甾相结构和性能的复合物膜;同时利用 X 射线衍射、电镜等手段对大分子链排列、堆砌方式、缺陷等精细结构进行了研究和理论上的解释。此外,研究还发现复合物膜的光学性能有很好的可控性和热稳定性。此项研究成果不仅使人们更深入地了解了纤维素胆甾型液晶相的结构及其与性能(特别是光学性能)的关系,为纤维素材料的应用开拓了更广泛的领域;还丰富了对生物大分子胆甾型液晶相结构的认识及相应的高分子凝聚态物理知识。

6 纳米无机物/有机高分子复合体系

碳纳米管/高分子复合材料具有比传统复合材料更为优越的性能。由于碳纳米管的高纵横比,只需要加入很少的碳纳米管,就能使力学性能大大提高。此外,还可使复合体系具有导电等功能。影响增强效果的主要因素是碳纳米管在聚合物基体中能否均匀分散、与聚合物基体的界面粘合性能。大量的文献报道是在实验室以很小的规模制备碳纳米管/高分子复合材料,为了发展碳纳米管/高分子复合材料工程化制备方法,王琪^[25]及其研究小组利用所在实验室的磨盘式高分子加工法进行了碳纳米管/聚丙烯复合材料的制备。在磨盘中,碳纳米管被破碎为 400~500nm 的短段管,力化学过程进一步改善了聚丙烯和碳纳米管的界面粘合、使碳纳米管在聚丙烯之中实现较为均匀的分散。少量的碳纳米管增强剂对聚丙烯结晶有加速作用,对片晶取向有诱导作用,使复合体系的杨氏模量和屈服强度大大增大。文章发表后被美国化学会网站 2004 年 7 月 12 日 Heart Cut 进行了评述。

通过各种方式对碳纳米管表面进行修饰改性或高分子化是最近研究热点。颜德岳等^[26]通过在碳纳米管表面引入可引发活性自由基聚合的基团,通过活性/可控自由基聚合合成了碳纳米管表面接枝的嵌段共聚物。文章发表后不到一年已被他人多次引用。文章发表后被美国化学会网站 2004 年 2 月 9 日 Heart Cut 进行了评述。

官文超等^[27]通过紫外辐照引发聚合制备了聚丙烯酰胺/碳纳米管共聚物,以原子力显微镜和摩擦光谱研究了所得高分子复合材料的形态和摩擦性能。聚丙烯酰胺/碳纳米管共聚物膜的摩擦系数远低于聚丙烯酰胺膜,在载荷变化时摩擦性能稳定。这表明聚合物中刚性碳纳米管增强了载荷承受和耐摩擦性能。该研究结果发表后,被美国化学会网站 Heart Cut 于 2004 年 12 月 4 日进行了介绍评述。

王齐等^[28]利用二氧化硅插层蒙脱土负载二茂锆催化剂,原位进行聚乙烯合成,制备了蒙脱土/聚乙烯纳米复合材料。因蒙脱土片层结构尚未破坏,单体扩散受到限制乙烯初始聚合速度比未负载锆催化剂催化聚合要慢。随着聚合反应的进行,蒙脱土片层平行结构被破坏,聚合反应速度加快。与一般高密度聚乙烯相比,在蒙脱土负载二茂锆催化剂作用下原位聚合的聚乙烯结晶度稍低,表现出了受限空间效应。文章发表后引起国际同行的关注,被美国化学会网站 Heart Cut 于 2004 年 2 月 16 日进行了介绍评述。

7 聚合物囊泡

彭宇行等^[29]报道了温度敏感性聚合物“容器”,他们以丙烯酸 2-月桂酰乙酯-*N*-异丙基丙烯酰胺嵌段共聚物(PCEMA-*b*-PNIPAM)自组装形成聚合物囊泡,自组装的驱动力是 PCEMA 的疏水作用,PCEMA 链段为壳层,经光引发交联生成聚合物“容器”,以 THF/H₂O 为溶剂,通过改变聚合物浓度可使聚合物囊泡尺

寸在 10~1000 nm 范围内调控。由于 PNIPAM 段的温度敏感特性,即具有低临界溶液转变温度,这种聚合物“容器”在温度变化时发生尺寸变化,如温度在 25℃ 升高到 50℃ 变化时,囊泡半径从 110 nm 增大到 205 nm,这种尺寸变化是可逆的,在升温和降温循环中,囊泡尺寸可反复循环。该研究结果发表后,被美国化学会网站 Heart Cut 于 2004 年 9 月 13 日进行了介绍评述。

陈永明等^[30]用聚乙二醇-*b*-聚{甲基丙烯酸[3-(三甲氧基硅)丙]酯}嵌段共聚物在溶液中形成胶束,利用 3-(三甲氧基硅)基的水解反应形成无机二氧化硅网络,制备了无机/有机杂化囊泡。在去年发表的空心球形囊泡基础上,最近获得了一种具有复杂多重空洞的无机/有机杂化囊泡,内部具有均匀精致的结构,空洞之间是厚度均匀的无机/有机双层杂化聚合物壁,空洞尺寸在 5 到 20 nm 之间,壁厚在 15 nm 左右。

蒋锡群等^[31]发展了无需核模板制备纳米囊泡的新方法。无需添加表面活性剂他们以壳聚糖与丙烯酸在水溶液中形成球形胶束,将处于胶束内的丙烯酸以过硫酸钾引发聚合即可得到空心的聚合物囊泡,该聚合物囊泡可用做药物控释纳胶囊等。与常用方法相比,有以下特点:在水溶液中无需表面活性剂;无需任何模板就能形成空心结构;制备溶液浓度可以高达 0.5~20 g L⁻¹,可宏量制备;步骤少;囊泡表面带有功能基团,可进一步进行化学反应如与生物分子结合;具有生物相容性和生物可降解性。

蒋锡群等^[32]还以聚合物/单体对体系制备了磁性 Fe₃O₄ 聚合物杂化空心囊泡。以壳聚糖与丙烯酸在水溶液中形成球形胶束时,加入以聚乙烯醇包覆的磁性 Fe₃O₄ 纳米粒子,获得杂化结构的球形胶束,随后,丙烯酸的聚合和壳聚糖的交联使得胶束转变成无机纳米磁性 Fe₃O₄/聚合物杂化空心囊泡。

高长有等^[33]将空心微胶囊在图案化聚电解质多层膜上的选择吸附。他们以云母为基板,以层-层交替组装技术将聚(二烯丙基二甲基氯化铵)(PDADMAC)与聚苯乙烯磺酸(PSS)形成聚电解质膜,用 PDMS “印章”将 PDADMAC “墨水”转移到 PSS 表面,获得图案化聚电解质多层膜,凹处带正电荷,凸出部分带负电荷。另外,用层-层组装技术以(二烯丙基二甲基氯化铵)(PDADMAC)与聚苯乙烯磺酸(PSS)制备空心微胶囊,使其表面带正电荷;当把图案化聚电解质多层膜作为微胶囊组装模板时,表面带正电荷的空心微胶囊选择性吸附在带负电荷的凸出部分。

颜德岳等利用不规则聚合物直接在水中自组装得到了一类全新的聚合物囊泡^[34],称为 branched-polymersome。和传统的聚合物囊泡相比,该囊泡具有以下特征:(1)尺寸巨大:囊泡平均尺寸在 5~200 μm 之间,属于“巨型囊泡”,是目前为止最大的聚合物囊泡;(2)尺寸可控:可以通过改变聚合物的亲水分数来控制囊泡的大小和分布;(3)分子结构特殊:通过不规则聚合物自组装得到,而且聚合物的亲水分数很高(>60%),这是目前报道的具有最大亲水分数的能够制备囊泡的分子。该研究结果进一步促进了不规则分子自组装形成宏观管和囊泡的研究。

8 酶模拟

基于树枝状分子超分子的高效 GPX 模拟:过氧化物抗体酶(GPX)是一系列含硒抗氧化剂,存在于哺乳动物红血球,其作用是通过消耗细胞中自由过氧化物防止细胞膜的过氧化。1984 年 Muller 在合成具有抗氧化作用化合物方面的发现开启了 GPX 仿生设计的研究方向,但具有高效抗氧化作用的化合物的研究仍是具有挑战性的课题。张希、刘俊秋等^[35]合成了不同代数且核心含硒的聚醚树枝状分子,发现较大代数的树枝状分子表现出很高的谷胱甘肽过氧化物抗体酶(GPX)的活性,原因可归属到高代数的树枝状分子具有类似天然酶的疏水空腔。这种含硒聚醚树枝状分子的 GPX 的活性不仅与分子的代数有关,还受溶剂环境的影响,加入少量水能够增加活性,其中 3 代的树枝状分子在 CHCl₃/CH₃OH/H₂O (3:6.5:0.5) 的活性高达 2966 μM·min⁻¹,进一步证明疏水树枝状分子核在催化反应中起着重要作用,从而为高效 GPX 模拟提供了新途径。2004 年 9 月 6 日 ACS 网站 Heart Cut 上对该论文做了评述。

刘俊秋等^[36]还在基于 β 环糊精的 GPX 酶仿生模拟方面取得了重要进展。

刘俊秋^[37]与德国学者合作研究了具有与比天然酶催化抗体活性高的分子印迹聚合物。他们以苯磷酸-2-吡啶酯作为模板,以甲基丙烯酸甲酯、双甲基丙烯酸乙二酯和一种可与 Zn 配位的功能单体在 ZnCl₂ 共聚。除去模板分子后(73%~86%),结合在三个氨基上的 Zn 依然保留在印迹空腔中,此分子印迹聚

合物对碳酸二苯酯的水解反应有很强的催化活性,速度加快 6900 倍。文章发表后引起国际同行的关注,被美国化学会网站 Heart Cut 于 2004 年 4 月 12 日进行了介绍评述。

9 胶体晶体图案化组装

胶体晶体是一类重要的功能材料,其重要应用之一是作为光子“墨水”在基底上“书写”光子带隙结构。要充分利用和实现胶体晶体在光子晶体中的作用,需要发展将不同胶体晶体组合在多种形状的基体上实现图案化的技术。

杨柏等^[38]发展了微接触印刷方法,他们先将聚乙烯醇涂在基体上作为粘合胶,在胶体晶体“油墨”印在基体上时能起粘合作用。用这种技术能将胶体晶体在非平面基底上实现图案化并能使不同的胶体晶体实现图案化。具体步骤如下:在硅片上实现单分散胶体晶体的自组装形成密堆积;单层胶体晶体转移到聚二甲基硅氧烷“印章”表面(由 lift-up 软刻蚀方法制得);聚二甲基硅氧烷“印章”涂有聚乙烯醇的基体接触;在聚合物 T_g 以上对胶体晶体进行退火;将聚二甲基硅氧烷“印章”移开,在基体上形成二维胶体晶体图案。用此方法将半径分别为 230nm 和 200nm 的二氧化硅和聚苯乙烯不同的微球组装到曲面基体。文章发表后引起国际同行的关注,被美国化学会网站 Heart Cut 于 2004 年 10 月 4 日进行了介绍评述。

总的来说,我国学者在许多方面取得了有影响的研究结果,某些领域亮点很多,整体水平提高很快。但研究水平在不同分支领域、不同单位之间尚不平衡。本文只是作者的一种尝试,所选择的论文未必客观,由于篇幅有限,只能是挂一漏万,未能详细反映我国在分子科学领域整体动态,如未能涵盖高分子物理和理论计算模拟部分,同时,略去了相关图表,只能作为若干研究领域国内前沿和动态文献导读参考资料。文中多次提到的美国化学会网站 Heart Cut 栏目每周对国际上化学领域近期文献中的亮点进行介绍和评述,每周选 8 篇,论文选择是有世界范围的专家委员会进行的,第一步是委员会成员每月提交一定量的稿件,第二步由编辑小组从中遴选部分稿件在网上公布。需要说明的是:读者不难发现,本文对影响因子较高的化学类期刊上我国高分子相关论文做了详细集录,本意是介绍整体进步趋势,并不是说只有这些论文重要,这些论文的对科学的影响和贡献是否一定很大需要进一步看今后若干年这些论文被他人引用和评述情况,还有待时间的考验和进一步研究的验证。

参考文献:

- [1] Ling J, Zhu W P, Shen Z Q. *Macromolecules*, 2004, 37(3): 758~763.
- [2] Lu X B, Wang Y. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43, 3574~3577.
- [3] Lu X B, Liang B, Zhang Y J, et al. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(12): 3732~3733.
- [4] Zhou Y F, Hou J, Yan D Y. *Science*, 2004, 303, 65~67.
- [5] Gao C, Yan D Y. *Prog Polym Sci*, 2004, 29 (3): 183~275.
- [6] Häussler M, Zheng R H, Lam J W, et al. *J Phys Chem B*, 2004, 108(30): 10645~10650.
- [7] Zhang X, Shi F, Yu X, et al. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(10): 3064~3065.
- [8] Zhang X, Wang M F, Wu T, et al. *J Am Chem Soc*, 2004, 126 (21): 6572~6573.
- [9] Zhang X, Li Z C, Du F S, et al. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(39): 12200~12201.
- [10] Wang B B, Zhang X, Jia X R, et al. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(46): 15180~15194.
- [11] You Y Z, Hong C Y, Pan C Y, et al. *Adv Mat*, 2004, 16(21): 1953~1957.
- [12] Li B S, Li J, Fu Y Q, et al. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(11): 3430~3431.
- [13] Wang L X, Jing X B, Wang F S. *Tetrahedron Lett*, 2004, 45(19): 3823~3826.
- [14] Zhang X T, Zhang J, Liu Z F, et al. *Chem Commun*, 2004, 1852~1853.
- [15] Huang F, Hou L T, Wu H B, et al. *J Am Chem Soc*, 2004, 126 (31): 9845~9853.
- [16] Jiang C, Yang W, Peng J, et al. *Adv Mat*, 2004, 16(6): 537~541.
- [17] Li Z, Huang C, Hua J L, Qin J G, et al. *Macromolecules*, 2004, 37(2): 371~376.
- [18] Zhang J, Wang J, Wang H B, et al. *Appl Phys Lett*, 2004, 84(1): 142~144.
- [19] Lu X F, Yu Y H, Mao H P, et al. *Chem Commun*, 2004, 1522~1523.
- [20] Sun T L, Wang G J, Feng L, et al. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43, 357~360.

- [21] Jiang L, Zhao Y, Zhai J. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43, 4338~4341.
- [22] Xie Q, Fan G, Zhao N, et al. *Adv Mat*, 2004, 16(20); 1830~1833.
- [23] Xie Q, Xu J, Jiang L, et al. *Adv Mat*, 2004, 16(4); 302~305.
- [24] Huang Y, Wang L L. *Macromolecules*, 2004, 37(2); 303~309.
- [25] Xia H S, Wang Q, Li K S, et al. *J App Polym Sci*, 2004, 93(1); 378~386.
- [26] Kong H, Gao C, Yan D Y. *J Am Chem Soc*, 2004, 126 (2); 412~413.
- [27] Li X F, Guan W C, Yan H B, et al. *Mater Chem and Phys*, 2004, 88(1); 53~58.
- [28] Wang Q, Zhou Z Y, Song L X, et al. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2004, 42(1); 38~43.
- [29] Chen X R, Ding X B, Zheng Z H, et al. *Macromol Rapid Commun*, 2004, 25, 1575~1578.
- [30] Du J Z, Chen Y M. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(38); 5084~5087.
- [31] Hu Y, Jiang X Q, Ding Y, et al. *Adv Mat*, 2004, 16(11); 933~937.
- [32] Ding Y, Hu Y, Jiang X Q, et al. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(46); 6369~6372.
- [33] Feng J, Wang B, Gao C Y, et al. *Adv Mat*, 2004, 16(21); 1940~1944.
- [34] Zhou Y F, Yan D Y. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(37); 4896~4899.
- [35] Zhang X, Xu H P, Dong Z Y, et al. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(34); 10556~10557.
- [36] Dong Z Y, Liu J Q, Mao S Z, et al. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(50); 16395~16404.
- [37] Liu J Q, Wulff G. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(10); 1287~1290.
- [38] Yan X, Yao J M, Lu G, et al. *J Am Chem Soc*, 2004, 126, 10510~10511.

Highlights of the Progress in Polymer Science Achieved by Scientists in Mainland of China in 2004

DONG Jian-hua

(*National Natural Science Foundation of China, Beijing 100085, China*)

Abstract: Progresses in several areas of polymer science achieved by scientists in Mainland of China in 2004 have been briefly introduced and overviewed, including synthetic chemistry, dendrimers and their assembly, optical and electronic active polymers, polymer viscles, polymer nanocomposites, hyperhydrophobic polymers, biomimic enzyme and the patterning of colloid crystal.

Key words: Polymer science; Overview of annual progress 2004; Progress and trends