

高分子的折叠与聚集

张广照¹, 江 明², 吴 奇^{1,3}

(1. 中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026; 2. 复旦大学高分子科学系, 上海 200433;
3. 香港中文大学化学系)

摘要:总结了作者有关高分子折叠和聚集方面的工作。最初, 作者研究了聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM)均聚物的折叠或叫做“线团-塌缩球的转变”, 然后研究了含有疏水和亲水基团的 PNIPAM 共聚物的折叠。作者研究了疏水作用和亲水作用对折叠的影响, 发现了融化球, 有序线团等折叠过程中的中间态。另一方面, 作者研究了两亲性高分子在水中的聚集与稳定。作者的结果表明, 如果高分子链所形成的稳定聚集体为核-壳结构, 则每个亲水基团所占有的面积为一个常数。如聚集体不是核-壳结构, 即部分亲水基团分布在聚集体内部, 则上述关系不再成立。随亲水基团含量的增加, 聚集体将由球状变为超枝化结构。

关键词:折叠; 聚集; 高分子链; 分子间相互作用

引言

在分子科学的发展进程中, 高分子溶液性质的研究一直占有重要地位, 这是因为高分子本身不能气化, 高分子的凝聚态性质通常通过高分子溶液行为来了解。高分子的折叠与聚集是高分子溶液行为的两种基本形式, 前者是指单个高分子链构象发生变化, 由线团转变为蜷缩球, 后者是指多个高分子链通过链间相互作用形成聚集体。高分子的折叠与聚集不仅是高分子物理中的一个基本问题, 而且还与蛋白质分子链的折叠和 DNA 链的堆积组装等生物的过程有关, 其意义不言而喻。

高分子的单链折叠

早在上世纪 60 年代初, 基于 Flory 平均场理论, Stockmayer 就在理论上预言在稀溶液中, 随着溶剂质量的下降, 线性柔性高分子链将从一个无规线团蜷缩为一个均匀小球^[1], Lifshitz 推断该转变类似“气液”相变^[2], de Gennes 则猜想其对应于一个三相点^[3]。上世纪 70 年代后, 人们试图在实验上验证这些理论^[4~7]。由于实验要求所用高分子分子量大 ($M_w > 10^7$), 分子量分布窄 ($M_w/M_n < 1.1$), 初期的绝大部分实验都以聚苯乙烯溶液为对象。借助现代的激光光散射等手段, 实验上获得一些有用的结果。但是, 正如 Grosberg 和 Kuznetsov 所指出的^[8], 除了含内消旋配合基 (mesogenic group) 的带电高分子, 还没有在实验上观察到那一个高分子链形成热力学稳定的单链蜷缩球体, 这是因为在单链的蜷曲过程中往往伴随着链间聚集。他们还预言, 单链的蜷缩可分成两个动力学过程: 非缠结链的快速收缩和塌陷链的缓慢缠结。Chu 等在实验中观察到单根聚苯乙烯链的蜷缩确实可以分成两步^[5~7]。

聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM)在 32°C 左右有一个明显的相转变, 产生该转变的驱动力是高分子链中的氢键和疏水作用等分子相互作用, 这些作用比有机溶剂中聚苯乙烯链段之间的 van der Waals 作用强很多。因而, 与有机溶剂中的聚苯乙烯链相比, 水溶液中单链 PNIPAM 蜷缩为球状在实验上应该更容易实现。1990, Kubota 等^[9]率先研究了 PNIPAM 在水中的 coil-to-globule 转变。由于所用 PNIPAM 样品的分布较宽 ($M_w/M_n > 1.3$), 仅观察到 PNIPAM 链聚集前有限的单链蜷缩, 真正热力学稳定的蜷缩球体并未观察到。为了防止链间聚集, Meewes 等^[10]在 PNIPAM 水溶液中加入表面活性剂, 并研究了该条件 PNIPAM 的折

作者简介:张广照(1966—), 教授, 从事高分子溶液方面的研究。

叠。但由于表面活性剂与 PNIPAM 间可形成复合结构,使 LCST 向上移了近 3℃,使问题更加复杂化。1994 年,吴奇等成功制备出了窄分布($M_w/M_n<1.05$)的高分子量($M_w>1\times10^7$)的 PNIPAM 试样。在此基础上,他们利用动态和静态激光光散射,在极稀溶液 $\sim5\times10^{-6}$ g/mL 中首次观察到了 PNIPAM 单链的 coil-to-globule 转变^[11]。随后,与高分子单链折叠有关的一些问题,如链的内部运动,^[12]折叠的中间态-融化球,^[13]解折叠过程(globule-to-coil),^[14,15]水-甲醇混合溶剂中由溶剂组份诱导的折叠^[16,17]等研究也取得了进展。

图 1 两直线分别为 PNIPAM 链在无规线团态和完全蜷曲态时的静态光散射图,图中直线的斜率和截距分别与均方根旋转半径 $\langle R_g \rangle$ 和重均分子量有关。图中两条直线在 $q\rightarrow0$ 的截距相同,这说明无规线团和蜷曲球具有相同的分子量,这清楚地表明从无规线团到蜷曲球的转变是一个单分子过程,没有分子间聚集发生。另外,散射光强对分子间聚集非常灵敏,实验中发现蜷曲球体的溶液的散射光强 $\langle I \rangle$ 不随时间变化,这说明蜷曲球是热力学稳定的。图中 PNIPAM 链的 $\langle R_g \rangle$ 从 127nm 减小到 17.9nm,清楚地反映了链的蜷缩。图 1 插图为 PNIPAM 流体力学半径分布 $f(R_h)$,显然 $\langle R_h \rangle$ 的变化也说明随温度升高 PNIPAM 链从无规线团变为单链的蜷曲球。

我们知道, $\langle R_g \rangle/\langle R_h \rangle$ 可有效地反映高分子链的构象。对于均匀的球状结构,超枝化结构和无规线团, $\langle R_g \rangle/\langle R_h \rangle$ 的值分别为 0.774, ~1.0 -1.2 和 ~1.5 -1.8。图 2 显示,当温度由 20℃ 升至 38℃, $\langle R_g \rangle/\langle R_h \rangle$ 由 ~1.5 降为 ~0.77 ,表明 PNIPAM 由无规线团转变为蜷缩球。图 2 还显示 $\langle R_g \rangle/\langle R_h \rangle$ 在 30.6-38℃意外地出现一个最小值,在后来的实验中证明这对应折叠过程中的一个中间态(融化球态)。处于融化球态的高分子链密度分布不均匀,即塌缩的单链球外周边形成许多小的线圈(loop)。这些线圈对 $\langle R_g \rangle$ 影响不大,但会使 $\langle R_h \rangle$ 变大,从而使 $\langle R_g \rangle/\langle R_h \rangle$ 变小。图 2 还表明,在冷却过程(globule-to-coil)中出现滞后现象,表明 PNIPAM 链从无规线团到蜷缩球的转变是一个不可逆过程。越来越多的证据说明处于蜷缩态的 PNIPAM 链间形成了“附加氢键”,从而阻碍了蜷曲球的“熔融”。当温度降到 25℃ 以下时,水已是 PNIPAM 的良溶剂,附加氢键被完全破坏,PNIPAM 链回复到升温前的起始态。

在研究 PNIPAM 均聚物基础上,作者又将该工作扩展到了基于 NIPAM 共聚物的折叠。与均聚物相比,共聚物在结构上与蛋白质更接近,从中得到的信息对蛋白质的折叠将更有意义。我们知道,对于共聚物,链的序列结构对其性质影响很大。利用 PNIPAM 在 $\sim32^\circ\text{C}$ 具有 LCST 这一性质,在高于和低于其 LCST,作者将 NIPAM 与亲水性单体乙烯基吡咯烷酮(VP)共聚^[18]。

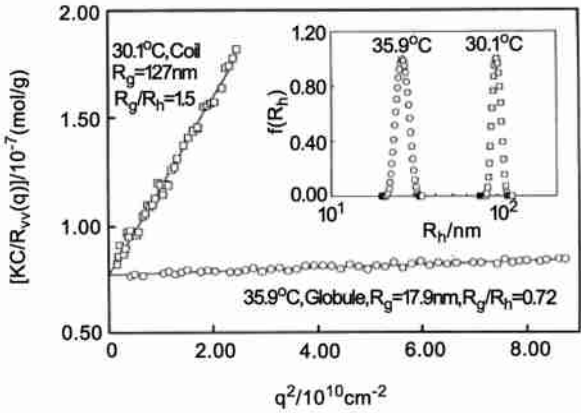


图 1 PNIPAM 链在水中的 $KC/R_w(q)$ 对角度的依赖关系。插图显示了 PNIPAM 链在无规线团和塌缩球状态下的流体力学半径分布 $f(R_h)$

Figure 1 Typical angular dependence of $KC/R_w(q)$ of PNIPAM in water at two different temperatures, where the weight-average molar mass (M_w) and concentration (C) of PNIPAM are 1.3×10^7 g/mol and 6.7×10^{-7} g/mL, respectively. The insert shows the corresponding hydrodynamic radius distributions $f(R_h)$ of the PNIPAM chains respectively in the coiled and the globular states.

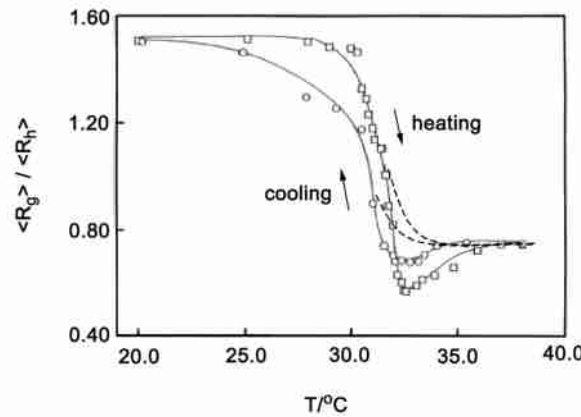


图 2 在无规线团到蜷缩球(加热)和从蜷缩球到无规线团(冷却)的相变过程中 $\langle R_g \rangle/\langle R_h \rangle$ 的温度依赖性。

Figure 2 Temperature dependence of the ratio of average radius of gyration to average hydrodynamic radius ($\langle R_g \rangle/\langle R_h \rangle$) in both heating and the cooling processes, where $M_w=1.3\times10^7$ g/mol and $M_w/M_n<1.05$

实验证明,前者生成的共聚物中 VP 呈嵌段式分布,而后者则呈无规分布。图 3 表明 VP 含量接近,但序列结构不同的 NIPAM-co-VP 链,其折叠有明显的差别。无规共聚物有较高的 LCST,而嵌段式共聚物的 LCST 与均聚 PNIPAM 接近。另一方面,嵌段式共聚物链的 coil-to-globule 转变比较平缓,即它比相应的无规共聚物更容易折叠。这是因为高温下折叠时,共聚物趋向形成疏水性 PNIPAM 链段为核和亲水性 VP 链段为壳的核/壳结构。由于嵌段式共聚物上每两个 VP 链段之间的 PNIPAM 链段较长,共聚物折叠为“核”和“壳”分明的结构。该结构与蛋白质处于天然态时的结构相似,作者称之为“类蛋白结构”。相反,无规共聚物 VP 链段之间的 PNIPAM 链段较短,表现出一种均一链的性质,VP 链段在“核”和“壳”中均有分布,形成比较杂乱的折叠球。这些实验证实了 Khokhlov 等的模拟结果^[19]。

利用胶束聚合^[20],作者向 PNIPAM 链中引入了少量疏水性聚苯乙烯(PS)链段,并研究了其折叠过程^[21]。图 4 表明,PNIPAM-co-St 共聚物在折叠过程中,在 29.2~30.5℃之间,尺寸变化出现一个小的平台,对应的 $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle$ 值约为 1.1,这证明该共聚物在其折叠过程中出现一个中间态,即 PS 链段先发生聚集,形成单花状的有序线团(见图 5)。事实上,对于该类高分子在其塌陷过程中形成什么样的中间结构在理论界颇有争议^[22~25],作者的实验对这一问题做出了回答。

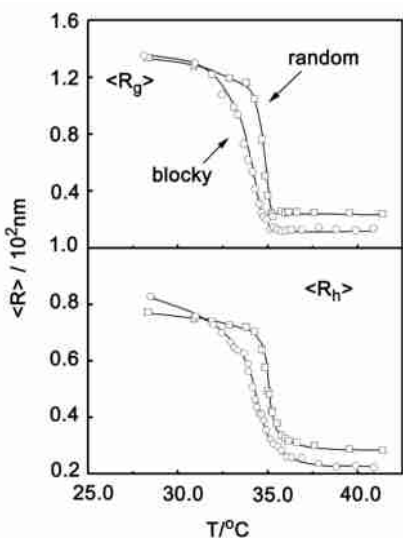


图 3 无规和嵌段式 NIPAM-co-VP 共聚物在水中的 $\langle R_g \rangle$ 和 $\langle R_h \rangle$ 温度依赖性。

Figure 3 Temperature dependence of z-average root-mean square radius of gyration ($\langle R_g \rangle$) and average hydrodynamic radius ($\langle R_h \rangle$) of segmented and random copolymers NIPAM-co-VP in water

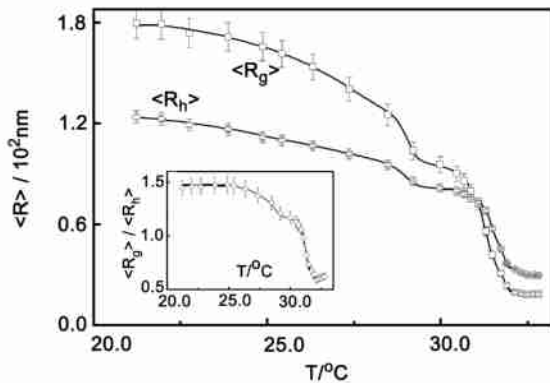


图 4 嵌段式 NIPAM-co-St 共聚物 $\langle R_g \rangle$ 和 $\langle R_h \rangle$ 和 $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle$ 温度依赖性。

Figure 4 Temperature dependence of z-average root-mean square radius of gyration ($\langle R_g \rangle$) and average hydrodynamic radius ($\langle R_h \rangle$) of PNIPAM-co-St copolymer chains in water; the inset shows the temperature dependence of the ratio of $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle$

高分子的聚集

如同高分子的折叠,高分子链在溶液中的聚集决定于范德华力、疏水作用、亲水作用、氢键、静电作用等分子相互作用的平衡。在水溶液中,当疏水作用很强时,高分子链强烈聚集而形成沉淀;当亲水作用很强时,高分子链趋向溶解为单根链。只有亲水作用和疏水作用达到适度平衡时,高分子链才形成稳定的聚集体。具有两亲性结构的嵌段共聚物、接枝共聚物、端功能聚合物和无规共聚物在适当条件下均可形成稳定的聚集体。

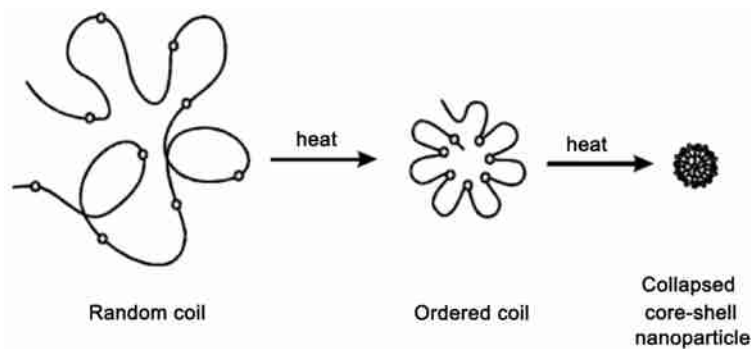


图 5 嵌段式 NIPAM-co-St 共聚物的折叠过程示意图

Figure 5 Schematic of transitions of chain conformation of a segmented copolymer chain with stickers in dilute solution from a random coil to an “ordered coil” and then from an “ordered coil” to a collapsed core-shell globule as the solvency of water for the PNIPAM chain backbone decreases

作者关于含少量离子基团的疏水链在水中聚集的研究始于对 SEBS 离聚物的一项偶然发现。SEBS 是一种三嵌段共聚物，含 PS 为两端嵌段和乙烯与 1-丁烯无规共聚物为中央嵌段。其离聚物的 PS 嵌段上含有少量的羧基。作者发现，当 SEBS 离聚物在四氢呋喃中的稀溶液与大量水混合时，并不产生沉淀，而得到尺寸较均一的稳定的纳米粒子^[26,27]。这里 PS 和 EB 嵌段都是典型的疏水链，仅含很少量的离子基团，然而它们却聚集组装为稳定的纳米粒子，这促使作者对其开展了系统的研究。作者起初以不同羧化度和磺化度的聚苯乙烯(CPS)为研究对象。研究了离子基团含量，离聚物溶液初始溶度，对应离子种类等对其聚集的影响。粒子的尺寸随上述因数的改变呈现规律性的变化，但获得的流体力学半径均在十到几十纳米 范围^[28,29]。相关结果曾总结于作者的一篇评述中^[30]。

作者进一步研究了无规共聚物羧化聚苯乙烯(CPS)在很宽的羧基含量的范围内在水中形成的聚集体的形态的变化^[31]。图 6 显示了无规共聚物羧化聚苯乙烯(CPS)在水中的聚集情况^[26]。当羧化度较低时，随着亲水性羧基含量的增加，聚集体的尺寸变小，链的聚集数也越来越少。当羧化度增加到一定程度(>25mol%)时，聚集数变化不大，聚集体的尺寸反而变大。实际上，这与上述无规共聚物的单链折叠道理一样。当 CPS 加入到水中后，处于两羧基之间的疏水性 PS 链段在水中发生聚集，而亲水性羧基则趋向进入水中，当羧化度较低时，羧基间的 PS 链段足够长，可形成核/壳分明的结构。随着羧化度的增加，亲水性羧基除了排列在聚集体表面外，有一部分不可避免地分布在其内部，形成核和壳界限不分的杂乱聚集体。由于高分子链的整体亲水性增强而疏水性变弱，聚集体发生溶胀，引起尺寸增加。由插图可见， $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle$ 由 0.8 增加为 1.2，表明聚集体由较为均匀的球状结构转变为超枝化结构。

事实上，嵌段共聚物、接枝共聚物、端功能聚合物等亲水和疏水结构界限分明的高分子链的聚集均形成核/壳分明的结构。大量实验证明，该类高分子链的聚集有一定的规律^[31]。1994 年，基于表面活性剂稳定的微乳液，吴奇^[32]通过一个简单的几何模型(见图 7)，建立了高分子链聚集中稳定剂(亲水部分)和被稳定物(疏水部分)之间的定量关系，后称“安-吴作图法”。

为了简便起见，作者对聚集体粒子起稳定作用的表面活性剂、离子基团和水溶性高分子等统称为稳

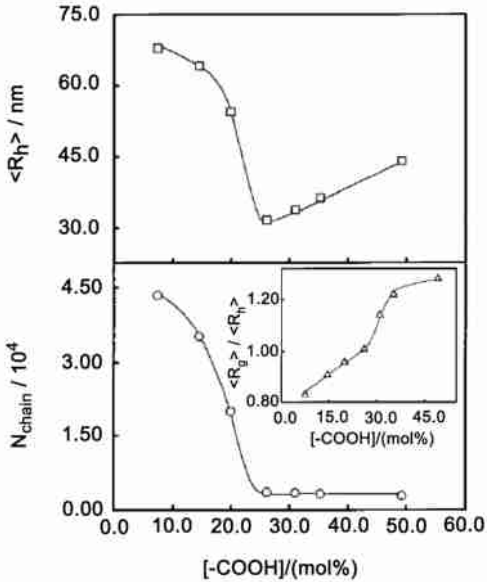


图 6 羧化聚苯乙烯(CPS)在水中形成聚集体的流体力学半径($\langle R_h \rangle$)和链聚集数与羧化度的关系。

Figure 6 Carboxylation extent dependence of the average hydrodynamic radius ($\langle R_h \rangle$), the average number of CPS chains (N_{chain}) and the ratio of average radius of gyration to the average hydrodynamic radius ($\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle$) of CPS aggregates.

定剂。设表面积为 A 的高分子胶体粒子的表面共有 N_s 个稳定剂, 每个稳定剂占有的面积为 S , 稳定剂和被稳定高分子聚集体的重量分别为 W_s 和 W_p , 则

$$A = \frac{4\pi R_p^2 (W_p + \gamma W_s)}{(4/3)\pi R^3 \rho} = \frac{3R_p^2 (W_p + \gamma W_s)}{\rho R^3} \quad (1)$$

$$S = \frac{A}{N_s} = \frac{3R_p^2 M_s}{\rho N_A R^3} \times \frac{W_p + \gamma W_s}{\gamma W_s} \quad (2)$$

式中 R 和 R_p 分别为聚集体粒子的半径和被稳定的核(即不含稳定剂部分)的半径, γ 为稳定剂的重量分数, M_s 为稳定剂的摩尔质量。假定表面稳定剂的厚度 $\Delta R = R - R_p \ll R$, 方程(2)可写成:

$$\frac{W_p}{W_s} \approx \frac{\gamma \rho N_A}{3 M_s} S R + \gamma \left[\frac{\rho N_A}{3 M_s} S \Delta R - 1 \right] \quad (3)$$

对于给定体系, 方程(3)中的 γ , ρ 和 M_s 均为常数。因 W_p/W_s 与 R 成线性关系, 由其斜率和截距可求出 S 和 ΔR 的值。特别应当指出的是, 方程(3)表明, 对某一给定体系, 如果 W_p/W_s 与 R 成线性关系, 每个稳定剂所稳定的表面积 S 为一常数。

图 8 给出了微乳液聚合中由表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)稳定的 PS 胶乳的 R_h 和 W_p/W_s 的关系^[32]。其中, R_h 用动态激光光散射测得。由此得到 $S \approx 0.18 \text{ nm}^2$, 该值与表面活性剂在水-空气界面形成紧密的单分子层时每个表面活性剂分子所占有的面积相同, 因而可以推测出 CTAB 垂直于 PS 胶乳表面并紧密地排列在一起。同时测得厚度 $\Delta R \approx 1.0 \text{ nm}$, 这说明 CTAB 的碳氢链插入 PS 胶乳内, 而不是排列在其表面。否则, ΔR 应该更大。

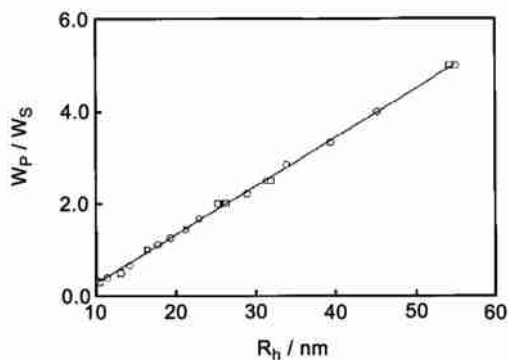


图 8 十六烷基三甲基溴化铵稳定的聚苯乙烯乳液 W_p/W_s 与胶粒流体力学半径 $\langle R_h \rangle$ 的关系。

Figure 8 Typical plot of W_p/W_s versus R for the emulsion polymerization of styrene with CTAB as the stabilizer

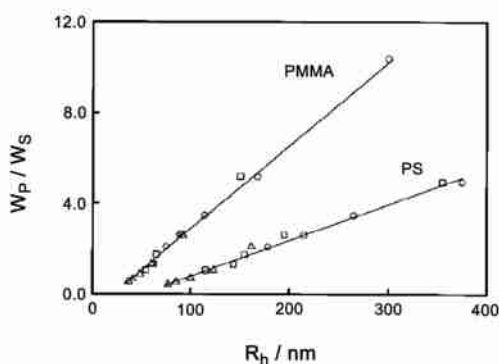


图 9 PEO 稳定的 PS 和 PMMA 胶体粒子
Figure 9 Typical plots of W_p/W_s versus R for PS and PMMA particles stabilized by PEO

图 9 为苯乙烯(S_t)或甲基丙烯酸甲酯(MMA)在水中与 PEO 大单体进行无皂共聚, 所形成稳定的高分子胶体粒子^[33], 其中接枝于胶粒表面的 PEO 链对胶粒起稳定作用。图 9 表明, 对于这两种聚集体粒子, W_p/W_s 与 R 均成线性关系。其中, 对应于 PMMA 粒子的直线斜率大于对应于 PS 粒子的直线斜率, 这是因为 PMMA 单元中的酯基比 PS 中的苯环有更好的亲水性, PMMA 表面更容易稳定, 因而每个 PEO 链所能稳定的 PMMA 表面积比 PS 大。

另外, 用不同链长的 PEO 大单体与 St 和 MMA 共聚, 发现 W_p/W_s 与 R 均成线性关系, 且 PEO 链长 (R_{PEO}) 与 S 的关系为: $S \propto R_{PEO}^2$, 因而 $R_{PEO}^2 \propto M_{PEO}^{1/2}$, 说明在 PS 或 PMMA 表面的 PEO 链呈无扰态。显然, 这与小分子表面活性剂 CTAB 在这两种聚集体表面的排列不同。这是因为 CTAB 的亲水基和疏水性长链各在其分子一端, CTAB 在疏水性高分子聚集体与水的界面排列时, 其亲水基趋向进入水中, 而其疏水性长

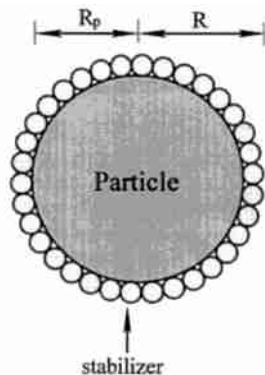


图 7 高分子胶体粒子的稳定示意图。
图中的稳定剂为表面活性剂, 离子基团, 线形高分子或高分子嵌段。

Figure 7 Schematic representation of stabilization of polymeric particles, where the stabilizer can be surfactant, ionic groups, linear polymer chains or segments of polymer chains.

链趋向进入胶粒,作用于 CTAB 分子两端亲水力和疏水力方向相反,最终结果必然是 CTAB 垂直于粒子表面紧密排列。但 PEO 链每个单元都是两亲性的,整条链处于亲水力和疏水力的交替作用之中。在无扰态时,PEO 链所覆盖的胶粒表面积远比在其垂直伸展时大,亦即无扰态的 PEO 能更有效地稳定高分子聚集体。

安-吴作图法同样适用于嵌段共聚物的聚集^[34]。假设由可溶性 A 和不溶性 B 组成的两亲性 AB 两嵌段或 ABA 三嵌段共聚物,在选择性溶剂中形成以 B 为核以 A 为壳的聚集体,其中嵌段 A 和嵌段 B 的聚合度分别为 n_A 和 n_B ,假定每个可溶性嵌段 A 所稳定的核的表面积为一常数,则:

$$4 \pi R_c^2 \propto SN \tag{4}$$

又

$$\frac{4}{3} \pi R_c^3 \rho_c \propto N n_B \tag{5}$$

假定 A 呈无扰线团态,则:

$$S \propto n_A \tag{6}$$

因而,

$$R_c \propto n_B n^{-1} A \tag{7}$$

实验证明,对于 PEO-*b*-PPO 在水中形成的聚集体,方程(7)的预测结果与实验结果一致。

以上所涉及的均是高分子链在水溶液中的聚集。在有机溶剂中,高分子链同样可发生聚集。另外,除了改变高分子链的结构外,通过化学反应、高分子间的相互作用、改变温度等手段,使高分子链一部分与另一部分在性质上产生差别,也可使高分子链形成稳定的聚集体。

结论

高分子的折叠与聚集涉及疏水作用、静电作用和氢键等分子相互作用。在过去的工作中,作者已就分子相互作用对高分子的折叠与聚集等行为的影响进行了初步的探索。有目的地合成具有不同分子相互作用的、结构明确的高分子,研究各种不同分子相互作用与高分子折叠与聚集的关系,从而深入理解不同环境下这些作用的基本规律,对研究大分子凝聚态性质和蛋白质的折叠等十分重要。

致谢:本研究得到了国家自然科学基金和香港政府研究基金的资助,在此一并感谢。

参考文献:

[1] Stockmayer W H. Makromol Chem, 1960, 35,54.
[2] Lifshitz I M. Zh Eksp Teor Fiz, 1968, 55,2408.
[3] de Gennes P G. J Phys Lett, 1975, 36,55.
[4] Chu B, Park I H, Wang Q W, Wu C. Macromolecules, 1987, 20,2833.
[5] Yu J Q, Wang Z L, Chu B. Macromolecules, 1992, 25,1618.
[6] Chu B, Ying Q C, Grosberg A Y. Macromolecules, 1995, 28,180.
[7] Tanaka F, Ushiki H. Macromolecules, 1988, 21,1041.
[8] Grosberg A Y, Kuznetsov D V. Macromolecules, 1993, 26,4249.
[9] Kubota K, Fujishige S, Ando I. J Phys Chem, 1990, 94,5154.
[10] Meewes M, Ricka J, de Silva M, Nyffenegger R, Binkert Th. Macromolecules, 1991, 24,5811.
[11] Wu C, Zhou S Q. Macromolecules, 1995, 28,5388 and 8381.
[12] Wu C, Zhou S Q. Macromolecules, 1996, 29,1574.
[13] Wu C, Zhou, S Q. Phys Rev Lett, 1996, 77,3053.
[14] Wu C, Wang X H. Phys Rev Lett, 1998, 79,4092.
[15] Wang X H, Qiu X P, Wu C. Macromolecules, 1998, 31,2972.
[16] Zhang G Z, Wu C. Phys Rev Lett, 2001, 86,822.
[17] Zhang G Z, Wu C. J Am Chem Soc, 2001, 123,1876.
[18] Siu M H, Zhang G Z, Wu C. Macromolecules, 2002, 35,2723
[19] Khokhlov A R, Khalatur P G. Phys Rev Lett, 1999, 82,3456

Copyright © 2004 by Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

- [20] Biggs S, Hill A, Selb J, Candau F. *J Phys Chem*, 1992, 96, 1505.
- [21] Zhang G Z, Winnik F M, Wu C. *Phys Rev Lett*, 2003, 90, 35506.
- [22] Halperin A. *Macromolecules*, 1991, 24, 1418.
- [23] Urakami N, Takasu M. *J Phys Soc Jpn*, 1996, 65, 2694.
- [24] Semenov A N, Joanny J F, Khokhlov A R. *Macromolecules*, 1995, 28, 1066.
- [25] de Gennes P G. *Isr J Chem*, 1995, 35, 33.
- [26] Li M, Liu L, Jiang M. *Macromol Rapid Commun*, 1995, 16, 831.
- [27] 江明, 刘璐. *高分子学报*, 1997, 4, 480.
- [28] Li M, Jiang M, Zhu L, Wu C. *Macromolecules*, 1997, 30, 2201.
- [29] Li M, Jiang M, Wu C. *J Polym Sci Polym Phys*, 1997, 35, 1593.
- [30] Zhang G Z, Niu A Z, Peng S F, Jiang M, Tu Y F, Li M, Wu C. *Acc Chem Res*, 2001, 34, 249.
- [31] Zhang G Z, Li X L, Jiang M, Wu C. *Langmuir*, 2000, 16, 9205.
- [32] Wu C. *Macromolecules*, 1994, 27, 7099.
- [33] Wu C, Akashi M, Chen M Q. *Macromolecules*, 1997, 30, 2187.
- [34] Wu C, Gao J. *Macromolecules*, 2000, 33, 645.

Folding and Aggregation of Polymer Chains

ZHANG Guang-zhao¹, JIANG Ming², WU Chi^{1,3}

1. *Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;*

2. *Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200433, China;*

3. *Department of Chemistry, Chinese University of Hong Kong)*

Abstract: This review summarizes our work on folding and aggregation of polymer chains in water. We started with the folding or coil-to-globule transition of linear poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) homopolymer chains in water, and then studied the folding of hydrophilically or hydrophobically modified PNIPAM copolymer chains. The roles of hydrophobic and hydrophilic interactions in the folding were investigated. The intermediates in the folding process, i.e., the molten globular state and the “ordered-coil” state between the random-coil and compacted globular states were observed. On the other hand, the aggregation and stabilization of amphiphilic polymer chains in water were also studied. Our results revealed that if the polymer chains form aggregates with a core-shell structure, the surface area occupied per hydrophilic moiety is a constant. Such a relation does not hold when some hydrophilic moieties are buried inside the aggregates, and the aggregates would develop into hyperbranched clusters as the amount of hydrophilic moieties increases.

Key words: Folding; Aggregation; Polymer Chain; Molecular Interaction