

高分子单链的研究进展

洪晓东^{1*}, 梁 兵²

(1. 辽宁工程技术大学材料学院, 阜新 123000; 2. 沈阳化工大学材料学院, 沈阳 110142)

摘要:随着纳米科技在分子领域的不断升温, 分子单链凝聚态的研究引起了人们的广泛重视。分子单链以纳米尺度的微粒孤立存在, 不存在分子链之间的几何缠结。本文综述了近年来国内外分子单链的研究进展。首先介绍了分子单链的主要制备方法如喷雾法、冷冻干燥法、微乳液聚合法、反向沉淀法以及表面扩展膜法, 接着详细介绍了分子单链的表征技术及分子链构象的计算机模拟技术, 最后介绍了分子单链及单分子胶束在制备金属纳米粒子领域的应用, 并展望了分子单链的研究领域和方向。

关键词:分子单链; 模板; 纳米粒子; 原子力显微镜

引言

近年来, 纳米材料已在许多科学领域引起了广泛的重视, 成为材料科学研究的热点。当粒子尺寸进入纳米量级(1~100nm)时, 其本身具有量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应, 因而展现出许多特有的性质, 在物理、化学、生物学、材料科学和电子学等方面有广阔的应用前景^[1]。随着纳米科技在分子领域的不断升温, 分子单链(Single Chain)凝聚态引起了人们的广泛重视, 因为分子单链一般以纳米尺度的微粒孤立存在, 不存在分子链之间的几何缠结, 与相互穿透的多分子链聚合物相比具有不同的结构及性能。理论上, 当聚合物分子量为 $10^4 \sim 10^6$, 则制备的单链颗粒的半径约为4~15nm。因此, 单链颗粒是纳米级的聚合物颗粒, 也是目前聚合物领域所能提供的尺度最小的颗粒。由于纳米粒子较小的尺寸、大的比表面积所产生的量子效应和表面效应, 因此研究纳米级单链高分子的物理化学性质对于高分子纳米材料的发展将具有十分重要的意义。对于高分子纳米材料来说, 由于制备单链高分子样品比较困难, 尤其是制备出高度伸展的高分子单链更加困难, 因此, 在一定程度上制约了其实验与理论研究的发展。

1 高分子单链的研究现状

本文按照以下几个方面综述了分子单链的研究进展, 即分子单链的制备、分子单链的表征、分子链构象的模拟以及分子单链的应用。

1.1 分子单链的制备

对于单个大分子的研究很早就有文献^[2~7]报道, 早期的研究者主要研究了一些生物大分子, 如DNA、果胶、琥珀酰聚糖等, 而对于普通柔性链合成聚合物大分子单链的研究直到上个世纪90年代才有文献报道。目前, 制备分子单链颗粒的实验方法可分成两大类。一类是采用分子链相互孤立存在的极稀溶液, 将它滴至某种基质(云母、硅片)上, 或者将它喷雾, 或者将它扩展至液体表面上, 或者将它冷冻干燥。另一类方法是在每个乳液粒子中仅有一个单体分子被引发的理想条件下进行单体的微乳液聚合。

1.1.1 喷雾法 将重均分子量 $M_w > 1 \times 10^7$ 的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的丙酮溶液浓度控制为 10^{-6}

收稿: 2011-4-25; 修回: 2011-6-11;

基金项目: 国家自然科学基金(No. 51073095)资助;

作者简介: 洪晓东(1979—), 男, 博士学位, 讲师, 主要方向为高分子材料成型加工、嵌段共聚物自组装及纳米材料;

* 通讯作者, E-mail: hxd9917@163.com.

时,用极细的注射针注射到聚乙烯醇缩甲醛薄膜表面,在真空下 10s 内液滴中的溶剂将快速蒸发,进而可以得到单个的单链颗粒^[8,9]。对于喷雾法来说,为了获取单链颗粒,最佳浓度在 $10^{-3}\%$ 左右为宜。制备的单链粒子一般呈球状、扁球状甚至为薄膜小片,具体形貌与溶剂溶解性有关。

1.1.2 冷冻干燥法 把极稀溶液中相互孤立的分子链固定在基底材料上,通过降温使溶剂冻结,然后在真空下将溶剂升华即可获得单链颗粒。实验过程中一些因素会影响到单链颗粒中链段的堆砌及物理性质,这些因素如溶液可能发生相分离、溶剂结晶期间引起应力效应、链段间的凝聚等。将稀溶液喷雾和溶剂冷冻干燥结合起来也能更好地制备单链颗粒,通常采用干冰/丙酮或液氮进行冷浴,必须注意在溶剂固化前溶液不应发生相分离。如果能在 10s 钟内快速冷却达到完全固化,则颗粒间很少发生团聚^[10]。

1.1.3 微乳液聚合法 微乳液聚合是一种乳液聚合,单体在水中被分散成直径小于 100nm 的液滴,利用离子型的表面活性剂如十六烷基三甲基溴化铵或十二烷基硫酸钠,再加上稍溶于水的短链醇作为助表面活性剂,帮助单体在水中分散。只有在乳化剂与单体的高比值下才可以形成油分散于水中的微乳液。微乳液是自发形成的,不需要剧烈搅拌、高压均匀化或超声波处理,体系被认为是热力学稳定的^[11,12]。利用动态光散射很容易测定微乳液液滴尺寸。乳液液滴尺寸与表面活性剂和单体的重量比(S)有关,当 S 值由 0.2 变化至 3 以上时,液滴直径由 100nm 变至 20nm^[13]。微乳液聚合法制备的聚苯乙烯(PS)单链颗粒分子量可达 10^6 ,但其分子量分布很宽, $M_w/M_n=3\sim5$ ^[12]。

1.1.4 反相沉淀法 王铀等^[14]曾提出反相沉淀法来制备聚苯乙烯(PS)单链。将 PS 溶于二氯甲烷中,配成浓度低于临界胶束浓度的稀溶液,在磁力搅拌下使 PS 分子链在溶液中分散均一,然后取几滴该溶液滴加到足量的乙醇溶液中,磁力搅拌并加热,由于二氯甲烷与乙醇互溶而 PS 不溶于乙醇,因此单链 PS 将直接沉淀到乙醇溶液中,残留少量低沸点二氯甲烷可通过加热除去,通过离心分离或过滤即可制得塌缩成球形的 PS 单链颗粒。

1.1.5 表面扩展膜法 采用表面膜技术将极稀的溶液滴到水或液体表面上来制备单链颗粒。Kumaki^[15,16]在这方面曾进行过详细研究。将 $M_w=(3.8\sim8.4)\times10^6$ 的 PS 溶于苯,在 20℃ 下将溶液反复地滴到水表面上可获得扩展膜片。浓度为 10^{-4} 时有明显的颗粒团聚;但浓度在 10^{-5} 以下时无团聚出现。透射电镜(TEM)观察表明 PS 单链为扁平球形的颗粒。Hashimoto 等^[17,18]采用 Langmuir-Blodgett (LB)水槽将聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯二嵌段共聚物(PS-*b*-PMMA)的稀溶液滴在水面上,然后将分散的分子转移到云母基底上,得到了聚集的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)分子链压缩结构,并通过控制环境湿度和熏蒸时间(79%相对湿度下放置近 29h),首次观察到高度伸展的无规蜷曲 PMMA 高分子单链,如图 1 所示。自此之后,合成聚合物高分子单链的研究得以迅速发展,Kumaki 等^[19]选用全同立构的 PMMA 将其配成浓度为 9.2×10^{-5} g/mL 的氯仿溶液,将稀溶液滴在商业化的 LB 水槽的水面上,然后采用新劈开的云母片沾入水中垂直向上拉出,通过调整 LB 水槽的表面压力制备出高度伸展的 PMMA 高分子单链。Minko 等^[20]通过调控聚-2-乙烯基吡啶(P2VP)的盐酸水溶液的浓度及 pH 值,制备出伸展的

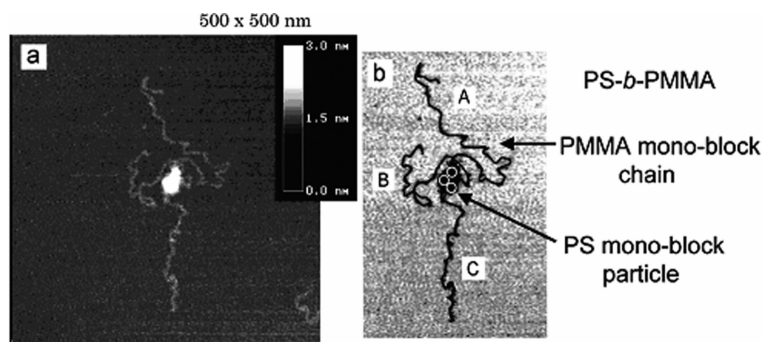


图 1 高度展开的 PS-*b*-PMMA 单链 AFM 高度图像

(a) 及不同嵌段的分子模型(b) ^[18]

Figure 1 AFM height image for single chains of PS-*b*-PMMA

(a) and model of the PMMA and PS block particles (b) ^[18]

P2VP 高分子单链,并通过调整溶液 pH 值和云母表面电荷研究了 P2VP 单分子链的构象转变。

1.2 高分子单链的表征

长期以来,由于条件的限制,未能充分地研究单链颗粒与通常的多分子链固体在凝聚态上的差异。这是因为许多检测手段对样品处理的要求较高,因此很难准确表征单链纳米粒子的精细结构以及从结构上分析解释其所具有的新特性。目前,在单链凝聚态研究领域,主要从两个方面对单链体系进行表征:一是结构表征,主要采用红外光谱(IR)、拉曼光谱、荧光光谱、核磁共振(NMR)、差示扫描量热法(DSC)、光散射(包括小角中子散射、小角 X 光光散射以及小角激光光散射等)来获得高分子链的结构信息;二是形态表征,主要采用 TEM、AFM,并结合 GPC 对分子量分布进行表征。

钱人元等^[21~24]利用红外光谱(FTIR)研究了单链 PS 微胶束颗粒的热行为,并将其与经氯仿溶解制膜的 PS 的红外光谱进行对比分析,通过比较 $500\sim 600\text{cm}^{-1}$ 处谱带形状可以发现,单链 PS 与本体 PS 相比具有一个较高的构象温度。单链 PS 与本体 PS 在 540cm^{-1} 谱带处发生了频率的轻微漂移,导致了在差谱图上这一区域出现正向和负向峰位。此外,钱人元等^[24]还采用差示扫描量热法(DSC)研究了 PS 微胶束颗粒的热行为,发现在第一次 DSC 扫描曲线上, T_g 附近有一明显的不可逆放热峰,热焓为 $2\sim 3\text{J/g}$ 。而将样品在空气中淬火后,在接着的第二次扫描中不再出现该放热峰。根据钱人元的凝聚缠结理论,放热峰可理解为单链或寡链的构象是由聚合过程动力学因素控制的,高分子链上的凝聚缠结点密度比较小。当温度接近 T_g 时,链段有足够的运动能力,通过链段间的凝聚而使能量变低,同时放出热量。原始颗粒经氯仿溶解制膜进行 DSC 测定,没有出现放热峰,这是由于溶解制膜过程中 PS 分子链已失去原有的构象,并发生了分子链段间的相互穿透,变成多链高分子。

Hayashi 及其合作者^[25]用小角 X 射线散射法研究了浓溶液和体相中的高分子链构象问题。作者详细介绍了用小角 X 光光散射方法测量标记的高分子的链构象及分子尺寸的方法,并应用该方法研究了无定形聚苯乙烯在体相中的链构象和链尺寸,结果证实了 Flory 的预言:无定形态的高分子链的构象为无规线团,分子链尺寸与 θ 状态即无扰态下的分子尺寸一致。吴奇等^[26,27]用激光光散射法研究了聚(N-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM)单链及其智能凝胶微球在水中的相变问题。作者利用静态和动态光散射相结合的方法系统地研究了单根 PNIPAM 线性长链在无规线团(coil)和蜷曲球(globule)两个状态之间的转变以及 PNIPAM 球形微凝胶的体积相变。首次在实验上证明,一根均聚物长链可以蜷曲成一个稳定的蜷曲单链球以及在没有无规线团和蜷曲球两个状态之间存在着两个热力学稳定态即皱缩的线团和融化的蜷曲球。

原子力显微镜(AFM)自问世以来以其高分辨率、样品制备简单、不需染色等优点在许多领域中得到广泛的应用,已成为纳米级表面成像及材料微观结构表征的强有力工具。近年来,使用 AFM 直接观察单个的高分子链引起聚合物科学领域研究者的极大兴趣,研究高分子单链的动力学对于理解聚合物的表面现象(如粘附、湿润、摩擦等)具有指导作用,另外,对基于高分子单链加工先进的纳米材料具有重大意义。自从 Hashimoto 等^[17,18]采用 AFM 首次观察到高度展开的 PMMA 单分子链之后,AFM 被广泛应用于研究高分子单链的构象转变及动力学。陈柳生等^[28]认为极稀溶液喷雾得到的高分子线团在放置中的收缩过程应可以看作溶解的逆过程,他们将不同溶剂配成的单分散 PMMA 稀溶液经喷雾后在空气中放置六个月,然后用 AFM 成像发现,不论是从良溶剂、不良溶剂、溶剂的极稀溶液喷雾所的粒子形貌均接近于球形,并且单链高分子颗粒的最终尺寸也与溶剂的种类无关,只随着分子量的增加而增大,当分子量较小时($M_w=1\times 10^3\sim 10^4$),单链颗粒链段的聚集较为疏松。Minko 等^[29,30]采用原位 AFM 液相成像技术研究了 pH 值和云母表面电荷对 P2VP 单分子链构象的影响,作者通过调节溶液 pH 值和离子浓度观察到伸展的 P2VP 高分子链发生线-团(Coil to Globule)转变。Kirvan 等^[31]在云母基底上制备了聚乙烯胺(PVA)单链电解质分子并使用 AFM 离位观察了 PVA 单分子链在不同 pH 值下的构象转变,结果表明,pH 值为 4 时 PVA 高度带电其分子链呈高度伸展蜷曲构象,随着 pH 值增加,电解质分子带的电荷减少导致分子链发生链段收缩并且中间过程经历珍珠项链链状结构的中间状态,当 pH 增大到 10 时 PVA 分子链完全收缩成球状,这一变化如图 2 所示。Minko 等^[32]制备了憎水的柔性聚电解质聚甲基丙烯酸

乙氧基-二甲基苄基氯化铵 (PMB) 并将其分子链捕捉于云母表面, 通过改变溶液中离子的浓度来诱导单分子链构象发生转变, 采用 AFM 成功观察到 PMB 单链从伸展的蠕虫状变成压实的线团, 并且转变过程中会出现珍珠项链状的特殊结构, 如图 3 所示。此外, Moller 和 Sheiko 等^[33~35] 采用 AFM 原位观察了沉积在云母基底的聚甲基丙烯酸甲酯接枝聚丙烯酸正丁酯 (PMA-g-PnBA) 刷状分子在乙醇蒸气和湿空气环境下的可逆构象转变即刷状和团状构象之间相关转变。

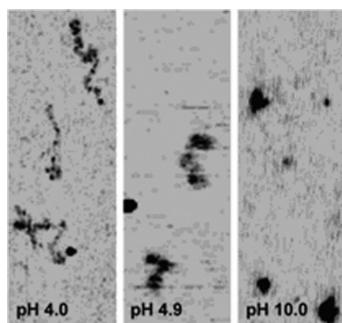


图 2 伸展的聚电解质单分子链在不同 pH 值下的线-团转变 (尺寸: $167 \times 500 \text{ nm}$)^[31]

Figure 2 The conformational transition of polyelectrolyte single chains from coil to globule by tuning the pH value of solution (Size: $167 \times 500 \text{ nm}$)^[31]

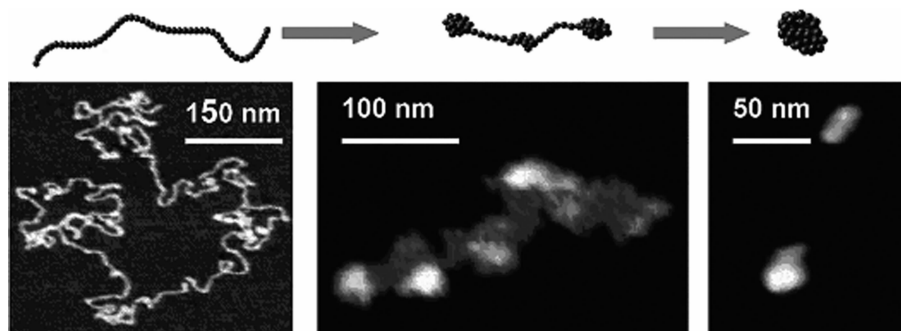


图 3 溶液中离子浓度的增加诱导柔性聚电解质分子单链发生线-团转变并呈现珍珠项链状中间状态^[32]

Figure 3 The transition between of flexible polyelectrolyte single chain from coil to globule through the intermediate necklace-like globules with the increase of the ionic strength of solution^[32]

1.3 高分子链构象的模拟

高分子链构象是指由高分子链单元的相对位置所决定的高分子的空间结构^[36]。高分子溶液和本体的许多性质, 如热力学、流体动力学等性质都与链构象密切相关, 因此, 研究高分子链构象具有重要意义。由于高分子链有很大的柔性, 可因热运动而绕其化学键做内旋转, 因而其形状不停的发生变化, 同时又存在着大量的不确定性问题, 以至于对单个高分子链的构象统计也成为十分复杂的问题, 很难用仪器直接获得真实高分子链的微观构象信息, 从实验上研究高分子链构象的微观变化过程。计算机技术的发展使得从统计角度研究高分子链构象问题得以实现。从上个世纪 50 年代开始, 科学家通过建立各种模型对高分子聚合物进行模拟以获取高分子链构象及其它相关问题。在计算机模拟高分子链构象的方法中, Monte Carlo 模拟方法具有很高的直观性和准确性, 目前已成为高分子物理及化学方面一种重要的研究方法。

迄今为止, 大部分高分子链构象的模拟工作都是建立在格子模型基础上的, 这是由于格子模型方法简单, 运算速度快, 并且能模拟长度较长的高分子链。此方面的工作十分丰富, 例如, 用简单立方格子和四面体格子对线形柔性高分子的链构象所做的 Monte Carlo 模拟^[37,38]、用格子模型对单链高分子所做的 Monte Carlo 模拟等^[39]。吴大诚^[40~43]等采用精确计数和 Monte Carlo 方法研究了尾形链构象问题, 分别讨论了立方格点模型中的简单随机行走 (NRW) 链与自回避行走 (SAW) 链、金刚石格点模型中的 NRW

链和高分子环形链的构象数和均方末端距,以及其分量随链长的变化关系。黄建花等^[44]基于动态 Monte Carlo (DMC)方法利用简立方格点模型对 AB 型嵌段高分子尾形链构象性质及其链节在空间的分布进行了模拟,并分析了相互作用能对构象性质的影响。赵得禄等^[45]用格子模型对高分子单链构象熵做了 Monte Carlo 模拟,作者叙述了这个方法的计算原理,然后将它应用到简单立方格子中的无规自避行走问题上,具体计算了短链和长链的构象熵。王海军等^[46]采用一种非格子模型(off-lattice model)的 Monte Carlo 模拟方法对描述单链高分子链构象变化的 2 个物理量进行了数值模拟。通过计算研究了单链高分子的均方回转半径、均方末端距以及末端距向量自相关函数随时间的演化过程,结果表明,高分子链处于平衡状态时的均方末端距平均值与均方回转半径平均值的比值为 6.23,与理论结果吻合较好。

经过六十年的发展,除了实验以外,人们对长而柔软的聚合物链的统计特性及随机行走均进行了细致认真的研究,在单链高分子链构象的研究领域取得了重大进展。随着计算机技术与高分子科学的发展, Monte Carlo 模拟在单链高分子物理方面除了研究多链的构象统计计算外,还可研究凝聚态的链构象和缠结问题,并能对高分子体系进行多方面计算模拟工作。

1.4 高分子单链的应用

电子设备的进一步微型化使得具有独特光学、磁学和催化性能的一维有序纳米粒子(纳米线)的研究倍受关注,主要是由于纳米线已成为纳米技术中非常重要的工具箱,它能够实现功能器件间的连接甚至被直接作为光电设备的基本单元。上个世纪 90 年代时 DNA 被成功用作生物模板来加工单分子金属纳米线^[47~49],研究者将 DNA 与金属离子(Pd 或 Ag)络合,然后将金属离子进行化学法还原,从而制备出直径在 20~100nm 之间的金属线形粒子。受到 DNA 分子生物模板的启发,合成聚合物的单分子链的成功制备为其作为新的纳米模板提供了可能,因而高分子单链的应用主要是以聚合物单链为模板制备金属纳米材料。Minko 等^[50]基于大分子瞬间被固态基底所捕获时大分子的构象能够被冻住的这一现象,在硅基底或云母表面制备了 P2VP 的伸展单分子链结构,随后将其放入醋酸钯的水溶液中, Pd^{2+} 能够通过发生离子交换反应与 P2VP 发生络合作用,最后用二甲胺硼烷将 Pd^{2+} 还原制备出直径为 2~5nm、长度为 50~700nm 的线形金属纳米粒子,如图 4 所示。另外, Minko 等^[51]又选择了聚甲基丙烯酸乙氧基-二甲苯基氯化铵(PMB)将其沉积在固态基底上得到单分子链,并以此为模板制备了直径为 3~7nm、长度为 1000nm 的金属钯纳米线。除了采用单分子链作为模板外, Minko 等^[52~54]选择了聚苯乙烯-(聚-2-乙烯基吡啶)星形嵌段共聚物($\text{PS}_7\text{-P2VP}_7$)在选择性溶剂中制备了以 PS 为核、伸展 P2VP 单链为臂的单分子胶束,并以星形胶束中伸展的 P2VP 的高分子单链为模板,通过离子络合反应制备出星形胶束臂

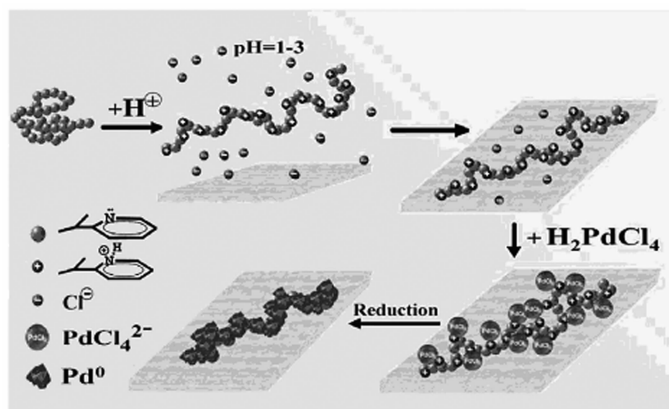


图 4 聚电解质单分子链金属化过程机理图:先是聚电解质分子链在酸性溶液中呈蠕虫状展开并沉积在基底上,

然后是金属离子通过离子交换反应吸附到分子链上,最后将金属离子还原^[50]

Figure 4 Schematic of metallizing a single polyelectrolyte molecule: dissolution of polyelectrolyte(PE) in acidic water and PE chains adopt wormlike conformation and deposit on the substrate, metal ions attach to the wormlike chain via ion exchange reaction, and reduction of the metal ions^[50]

(P2VP)上带有直径为1~3nm的钯纳米粒子簇结构,如图5所示。

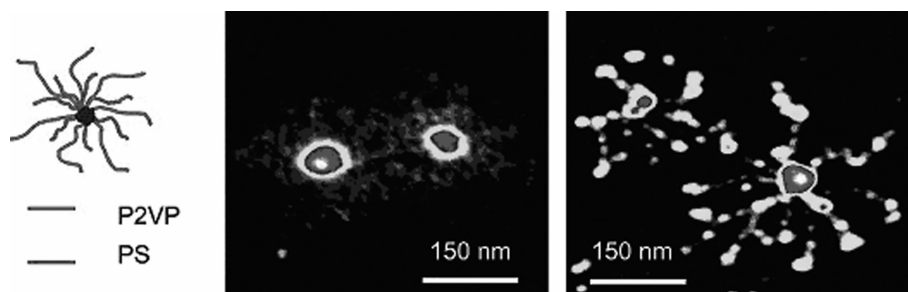


图5 以星形单分子胶束为模板在一定条件下制备金属纳米材料^[53]

Figure 5 Preparing metal nano-materials templated by star-shaped unimolecular micelles in controlled environment^[53]

这种利用高分子单链或单分子胶束做模板来制备单分子金属纳米线或特殊纳米结构的技术具有小于10nm线宽的加工能力,方法简单,操作容易,成本低,对于加工超高集成度的集成电路、纳米器件、单分子电子设备等领域具有十分重要的意义。

2 展望

随着高分子单链凝聚态物理的深入研究,高分子单链的制备方法显得尤其重要,在制备高分子单链的诸多方法中,单体的微乳液聚合法弊端很多,不被广泛接受;用分子链相互孤立存在的极稀溶液制备高分子单链的方法应用非常广泛,但是制备出的高分子单链一般都是塌缩的粒子或者压缩的单层膜^[18],需要经过复杂的后处理才能得到高度伸展的单个分子链。因此,高分子单链尤其是高度伸展的单分子链的制备方法有待于进一步深入研究。相比于其它的表征手段,AFM被广泛应用主要是其能够直接观察到高分子单链的构象改变及运动过程,只能用于观察高分子单链的形貌,不能获得其它信息。因此,需要将AFM与其它表征技术如IR、NMR、DSC、GPC、荧光光谱、光散射等相结合才能更好地表征高分子单链凝聚态的物理及化学性质。随着计算机技术与高分子科学的发展,Monte Carlo模拟除了研究凝聚态的链构象和缠结问题,还能对高分子体系进行多方面计算模拟工作,因此,Monte Carlo模拟技术将成为高分子物理领域的一种重要的研究方法。通过调控高分子单链或单分子胶束的结构完全可以将其作为“纳米反应器”实现对纳米材料的尺寸、结构及组成的有效调控,从而制备特定结构的纳米材料,这一方法将是纳米材料科学领域的一大热点。

参考文献:

- [1] 潘家祯. 化工设备与防腐蚀, 2002, 5(2): 84~91.
- [2] Tsukruk V V, Reneker D H. Polymer, 1995, 36(9): 1791~1808.
- [3] Magonov S N, Reneker D H. Annu Rev Mater Sci, 1997, 27(1): 175~222.
- [4] Sheiko S S. Adv Polym Sci, 2000, 151(1): 61~174.
- [5] Sheiko S S, Moller M. Chem Rev, 2001, 101(12): 4099~4123.
- [6] Hansma H G, Vesenka J, Siegerist C, Kelderman G, Morrett H, Sinsheimer R L, Elings V, Bustamante C, Hansma P K. Science, 1992, 256(5060): 1180~1184.
- [7] Balnois E, Stoll S, Wilkinson K J, Buffle J, Rinaudo M, Milas M. Macromolecules, 2000, 33(20): 7440~7447.
- [8] Barnikol V I, Barnikol W K R, Beck A, Campagnari-Terbojevic M, Jovanovic N, Schulz G V. Makromol Chem, 1970, 137(1): 111~121.
- [9] Koszterszitz G, Schulz G V. Makromol Chem, 1977, 178(8): 2437~2450.
- [10] Koszterszitz G, Barnikol W K R, Schulz G V. Makromol Chem, 1977, 178(4): 1133~1148.
- [11] Dunn A S. Comprehensive Polymer Science. Pergamon Press, Oxford, 1989, Vol. 4, 222.
- [12] Guo J S, El-Aasser M S, Vanderhoff J W. J Polym Sci A: Polym Chem, 1989, 27(2): 691~710.
- [13] Antonietti M, Bremser W, Musechenborn D, Rosenauer C, Schupp B, Schmidt M. Macromolecules, 1991, 24(25): 6636~6643.
- [14] 王铀, 张春芳. 中国发明专利, CN200410013589. 5, 2004.

- [15] Kumaki J. *Macromolecules*, 1986, 19(8): 2258~2263.
- [16] Kumaki J. *Macromolecules*, 1988, 21(3): 749~755.
- [17] Kumaki J, Nishikawa Y, Hashimoto T. *J Am Chem Soc*, 1996, 118(13): 3321~3322.
- [18] Kumaki J, Hashimoto T. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(16): 4907~4917.
- [19] Kumaki J, Kawauchi T, Yashima E. *Macromolecules*, 2006, 39(3): 1209~1215.
- [20] Roiter Y, Minko S. *J Phys Chem B*, 2007, 111(29): 8597~8604.
- [21] 钱人元, 吴立衡. *化学进展*, 1996, 8(3): 177~188.
- [22] 钱人元, *高分子通报*, 2000, 12(2): 1~9.
- [23] Bu H S, Pang Y W, Song D D, Yu T Y, Voll T M, Czornyj G, Wunderlich B. *J Polym Sci B: Polym Phys*, 1991, 29(2): 139~152.
- [24] Qian R Y, Wu L H, Shen D Y, Napper D H, Mann R A, Sangster D F. *Macromolecules*, 1993, 26(11): 2950~2953.
- [25] Hamada F, Hayashi H, Nakajima A. *J Appl Cryst*, 1978, 11(5): 514~519.
- [26] 吴奇, 汪晓辉, 高均. *高分子通报*, 1998, 10(3): 9~16.
- [27] 吴奇, 汪晓辉, 高均. *高分子通报*, 1998, 10(4): 1~9.
- [28] Ni M, Chen L S, Jia S J, Jin X G. *Chin J Polym Sci*, 1997, 15(4): 368~372.
- [29] Roiter Y, Minko S. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(45): 15688~15689.
- [30] Minko S, Kiriy A, Gorodyska G, Stamm M. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(13): 3218~3219.
- [31] Kirwan L J, Papastavrou G, Borkovec M, Behrens S H. *Nano Lett*, 2004, 4(1): 149~152.
- [32] Kiriy A, Gorodyska G, Minko S, Jaeger W, Stepanek P, Stamm M. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(45): 13454~13462.
- [33] Gallyamov M O, Tartsch B, Khokhlov A R, Sheiko S S, Borner H G, Matyjaszewski K, Moller M. *Chem Eur J*, 2004, 10(18): 4599~4605.
- [34] Gallyamov M O, Tartsch B, Khokhlov A R, Sheiko S S, Borner H G, Matyjaszewski K, Moller M. *Macromol Rapid Commun*, 2004, 25(19): 1703~1707.
- [35] Gallyamov M O, Tartsch B, Khokhlov A R, Sheiko S S, Borner H G, Matyjaszewski K, Moller M. *J Microsc*, 2004, 215: 245~256.
- [36] Rolls E T, Rubinstein M, Colby R H. *Polymer physics*. Oxford University Press, 2003, 30~38.
- [37] Wall F T. *J Chem Phys*, 1953, 21(11): 1914~1919.
- [38] Wall F T, Hiller L A, Wheeler D J. *J Chem Phys*, 1954, 22(6): 1036~1041.
- [39] Geyler S, Pakula T, Reiter J. *J Chem Phys*, 1990, 92(4): 2676~2680.
- [40] 吴大诚, 康健. *中国科学: B辑*, 1995, 25(11): 1121~1128.
- [41] 吴大诚, 杜鹃, 康健. *中国科学: B辑*, 1996, 26(3): 199~205.
- [42] 廖琦, 吴大诚. *高分子学报*, 1997, (4): 427~433.
- [43] 吴大诚, 杜鹃, 康健. *高等学校化学学报*, 1996, 17(8): 1319~1321.
- [44] 黄建花, 蒋文华, 韩世钧. *高等学校化学学报*, 2004, 25(1): 179~183.
- [45] 赵得禄, 黄昀. *高分子学报*, 1989, (3): 310~315.
- [46] 张志学, 王海军. *河北大学学报(自然科学版)*, 2007, 27(2): 166~169.
- [47] Braun E, Eichen Y, Sivan U, Ben-Yoseph G. *Nature*, 1998, 391: 775~778.
- [48] Richter J, Seidel R, Kirsch R, Mertig M, Pompe W, Plaschke J, Schackert H K. *Adv Mater*, 2000, 12(7): 507~510.
- [49] Ford W E, Harnack O, Yasuda A, Wessels J M. *Adv Mater*, 2001, 13(23): 1793~1797.
- [50] Minko S, Kiriy A, Gorodyska G, Stamm M. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(34): 10192~10197.
- [51] Kiriy A, Minko S, Gorodyska G, Stamm M, Jaeger W. *Nano Lett*, 2002, 2(8): 881~885.
- [52] Kiriy A, Gorodyska G, Minko S, Stamm M, Tsitsilianis C. *Macromolecules*, 2003, 36(23): 8704~8711.
- [53] Gorodyska G, Kiriy A, Minko S, Tsitsilianis C, Stamm M. *Nano Lett*, 2003, 3(3): 365~368.
- [54] Kiriy A, Gorodyska G, Minko S, Tsitsilianis C, Jaeger W, Stamm M. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(37): 11202~11203.

Research Advances of Single Polymer Chain

HONG Xiao-dong^{1*}, LIANG Bing²

(1. *College of Materials of Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China;*

2. *College of Materials of Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China*)

Abstract: With the development of nano-technology in the field of polymer, researchers pay attention to the condensed state of single polymer chain. Single polymer chains were existed in micro-particles with nanometer scale, and geometric entanglements were not founded between polymer chains. This article reviews the progress of single polymer chain in recent years. The preparation methods of single polymer chain are introduced, such as atomizer spraying, freeze-drying, microemulsion polymerization, reverse precipitation and surface film spreading, meanwhile the characterization methods of single polymer chain and computer simulation technique for the conformation of polymer chains are reviewed; in the last section, the application of single polymer chain and unimolecular micelles in preparation of metal nano-particles are represented and the coming research fields of single polymer chain are prospected.

Key words: Single polymer chain; Template; Nano-particles; Atomic force microscopy