

# 2005 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)

**摘要:** 简要介绍了 2005 年度我国内地学者在分子主要前沿领域基础研究的进展, 涉及的领域主要包括特殊构筑高分子的合成、高分子结构表征、光电功能高分子、高分子自组装与超分子聚合物、高分子微纳结构与纳米复合体系、类细胞膜融合分裂的实时观测和生物医用高分子等。

**关键词:** 高分子科学; 2005 年度综述; 我国内地学者研究进展

这是作者第三年尝试对我国内地学者在国际重要学术期刊发表的高分子科学研究进展进行年度概述, 试图反映一年内内地学者在分子科学基础研究的总体轮廓。有时国内学者发表的很有价值的研究成果并不为国内其他从事分子研究的同仁所知, 为使读者及时对 2005 年国内同行有一定重要意义和影响的进展有一个较为全面的了解, 在此仅对本人阅读到的重要论文给予简要介绍。

## 1 特殊构筑高分子合成

潘才元等<sup>[1]</sup>合成了树枝状 RAFT 试剂, 二代或三代树枝状聚丙撑亚胺化合物外冠分别带有 8 或 16 个硫代苯甲酸酯基团, 通过 RAFT 可控聚合反应, 分别制备了核为树枝状结构、壳为 8 或 16 个等长枝链星状臂的聚合物, 水解得到的直链星状臂部分聚合物分子量分布小于 1.3。通过先加入苯乙烯聚合, 然后再进行丙烯酸甲酯聚合获得了星状臂为(苯乙烯-丙烯酸甲酯)嵌段共聚物的树枝-星形聚合物。

在碳纳米管问世后, 聚合物/碳纳米管复合材料就成了吸引众多研究者的研究方向, 但如何使碳纳米管在聚合物中实现分散、增大界面相互作用是需要不断研究的问题, 在碳纳米管表面以共价键连接高分子是近来热门的一个研究课题。潘才元等<sup>[2]</sup>利用自缩合烯类单体聚合(SCVP)在多壁碳纳米管表面获得链接超支化聚合物。这种聚合每增长一步, 聚合物链上增加一个可形成活性种的的生长点, 以自由基机理进行的 SCVP 的单体需同时具有碳-碳双键和可进行活性聚合的卤素取代基。他们先在碳纳米管表面实现官能团化, 即带有异丁酸酯溴取代基团, 以同时可作为引发剂和单体的化合物(iminer)<sup>2</sup>-((溴代丁酰)氧)乙基丙烯酸酯进行 ATRP 聚合, 获得的产物聚合物占总重量 80%。接有超支化聚合物的碳纳米管在有机溶剂中具有很好溶解性和分散性。

## 2 光电活性高分子

因在以导电高分子方面进行了系统深入的研究并取得有重要影响的成果, 薛奇等<sup>[3]</sup>应邀撰写综述论文。他们系统综述了在新的溶剂中低电位电化学合成芳杂环导电高分子的研究进展。芳杂环单体与路易斯酸如三氟化硼-乙醚形成复合物可大幅降低电化学聚合电位, 获得的芳杂环导电高分子膜的力学和导电性能都比无路易斯酸存在时有明显提高。电荷传输主要是沿分子链方向。在芳杂环导电高分子膜厚度方向电阻比膜平面方向高 10<sup>4</sup> 倍, 用芳杂环导电高分子膜可制备许多光电子器件。

唐本忠等<sup>[4]</sup>在研究具有功能基团的聚炔方面, 作出了一系列有影响的工作, 最近他们对这些研究阶段进展进行了详细综述。他们通过催化剂研究和反应条件优化方面的合成方法学研究, 实现了带有多种功能基团的炔类单体的聚合。对于直接聚合无法得到的功能化取代聚乙炔, 可通过取代聚乙炔的高分子反应制备。通过这些途径获得一系列具有特殊功能的取代聚乙炔, 如液晶性、光电导性、变色性、螺旋手性、发光、光学非线性、细胞相容性和生物活性等。通过改变聚合物侧基种类可实现性能的调控, 也可通过外场作用如热、力学、电、光或化学作用实现对取代聚乙炔功能的调控。

超支化  $\pi$ -共轭树枝状高分子因其尺度为纳米级,具有很好的溶解性,近年来倍受重视,陶续堂等<sup>[5]</sup>采用无溶剂 Wittig-Horner-Emmons 反应,通过简单温和的反应合成了含咪唑和苯撑乙烯单元的树状共轭高分子,具有很好的光电性能。其尺度约为 5nm,溶解性能很好,便于加工形成光电器件。

聚芴是目前电致发光综合性能最好的聚合物之一,如发光性能优异、热稳定性和化学稳定性好、荧光量子产率高、成膜性能好、空穴传输性能理想等,因其带隙宽而发蓝光。

但聚芴用于电致发光层时因其电子迁移速率小于空穴迁移速率,不利于空穴和电子结合从而使电致发光效率降低。为改善电子迁移速率进而提高电致发光效率,曹镛<sup>[6]</sup>与新加坡学者合作通过 Suzuki 偶联共聚合在聚合物中引入噻唑并噻唑提高了电子迁移速率,共聚单体组成各为 50% 的共聚物的电致发光器件效率比聚芴均聚物高 3 倍,外量子产率为 0.44%。共聚单体为 2,5-二(2-己基氧苯基)噻唑并噻唑,共聚物具有很好的热稳定性、可溶于许多有机溶剂中。

另外,线形聚芴易发生聚集而导致发光颜色从蓝变成蓝绿、因荧光淬灭使发光效率降低。而超支化聚合物结构可大大降低分子间相互作用和聚集,加上这种球形分子的无定形聚集结构,可改善膜的发光稳定性和效率。用“A<sup>2</sup>+A<sup>2'</sup>+B<sup>3</sup>”合成路线通过 Suzuki 偶联反应实现了噻二唑与芴超支化嵌段聚合物,所得聚合物具有优异的稳定性,升温退火处理后仍能保持稳定的发光性能<sup>[7]</sup>。

PPV 类聚合物中一种独特的缺陷形式是顺式构象的 C=C 双键,即文献中经常提及的顺式缺陷。为了考察消除这种顺式缺陷的效果,马於光等<sup>[8]</sup>通过在二苯乙烯基苯上进一步取代获得 2,5-二苯基-1,4-二苯乙烯基苯,在固态结晶中两个双键具有反式结构,这种交叉堆积状态下,发光显示出高强度,与其单个分子的发光特征类似,在其针状晶体观察到发光自发增强。以此化合物作为发光层的有机发光二极管具有很好的性能。美国化学会网站 Heart Cut 栏目 2005 年 12 月 5 日进行了评述。

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。为了克服这些问题,王利祥等<sup>[9]</sup>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 445nm (蓝色) 515nm (绿色) 624nm (红色) 区域同时发光实现白光。其色坐标为(0.31, 0.34) 发光效率 1.59cd/A。实际上是从发蓝光的聚芴主体将部分能量转移到发绿光或红光的基团并产生电荷限制实现红绿蓝三色同时发光而获得白光的。这种分子内分散型发光高分子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。此结果发表后被《自然》周刊 2005 年 438 卷 892 页研究亮点栏目进行了介绍与评述。

在近红外到远红外区域发光的高分子的研究对于远程通讯的发光高分子很有价值,而且,这种高分子对聚合物光伏打电池也很有意义,因为太阳能辐射能量在红外区域所占百分比最大,而一般的共轭聚合物与太阳能红外区域不匹配,不能最大限度利用太阳能,过去研究近红外区域电致发光的是含稀土离子和染料离子体系。曹镛等<sup>[10]</sup>通过在聚芴中引入窄带隙单体(如 4,7-二(2'-硒吩)-2,1,3-苯并噻二唑(SeBT)、4,7-二(2'-硒吩)-2,1,3-苯并硒二唑(SeBSe),得到发光颜色在近红外到远红外的共聚物,对应共聚物的带隙分别为 1.87 和 1.77eV。由 Suzuki 偶联聚合得到的一系列共聚物其组成中 SeBT 和 SeBSe 比例不超过 50%。观察到了从聚芴链段到窄带隙链段的快速能量转移。基于这两类共聚物的电致发光器件的外量子产率分别达到 1.1% 和 0.3%。本体异质结聚合物光伏打电池的性能也很有特点,响应光波长分别为 675nm 和 750nm。这是第一个能在近红外区域具有电致发光性能的非稀土离子和染料离子体系。

在太阳能电池研究中,常以卟啉和富勒烯加合物体系作为有机光伏打材料。在无水氯仿中,以([Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub>-NEt<sub>3</sub> 为催化剂,通过共聚合,李玉良等<sup>[11]</sup>制备了一系列侧基带有富勒烯和卟啉基团的聚乙炔。这样将卟啉电子给体和富勒烯电子受体连接在一个高分子链中,该聚合物形成直径为 100nm 长度为 300nm 的均一棒状聚集体,在 20.0 mW/cm<sup>2</sup> 白光激发下,此聚合物薄膜快速产生稳定光电流,比富勒烯与聚[5-(4-乙炔基苯基)-10,15,20-三(4-苯甲酸甲酯)卟啉锌]高很多,共聚物比带卟啉侧基均聚物和富勒烯混合物具有更低的氧化还原电位和高光电流,表明共聚使卟啉与富勒烯间光诱导电荷转移更为有效。美

国化学会网站 Heart Cut 栏目在 2005 年 6 月 27 日给予了评述介绍。

纳米器件的构筑方法主要有两种,以 SPM 系统构筑“模型器件”和以纳米间隙电极对构筑“实际器件”。胡文平、刘云圻、朱道本<sup>[12]</sup>与日本电话电讯株式会社合作,合成了端基为巯基的刚性聚苯乙烯。刚性结构的引入克服了一般共轭高分子易团聚的缺点,巯基作为与金电极具有特异结合反应的端基,为共轭高分子纳米器件的制备提供了可能。采用电化学沉积技术获得纳米间隙金电极对,通过电场诱俘和稀溶液自组装,将带巯基端基的刚性聚苯乙烯将纳米间隙电极对连接起来,得到纳米器件,研究表明:这种导电聚合物器件具有的光响应速度达 400Hz,比其相应的薄膜器件响应速度快,有望作为理想的纳米光开关。该纳米器件还显示出 *p*-型场效应晶体管的性能,低温时给出类似单电子的响应行为。美国化学会网站 Heart Cut 栏目于 2005 年 4 月 18 日给予了评述。

偶氮苯在光照下会发生顺反异构化,在含偶氮聚合物纳米粒子体系,这种基团的顺反异构导致了粒子整体尺度的形状变化。王晓工等<sup>[13]</sup>将两亲性带有给体-受体含偶氮聚合物的四氢呋喃溶液滴进水中利用其自组装形成球型胶体晶体,胶体球的尺寸和分布可通过制备条件调控。当受到 *p*-极化偏振  $Ar^+$  激光束照射时,胶体球能发生光致形变,胶体球形变的驱动力来自干涉偏振激光梯度场产生的梯度力。随着辐照时间加长,球型胶体晶体逐渐拉长变成橄榄球型、照射 15min 时变成棒状。伸长方向与偏振光方向相同。平均椭球最大/最小尺寸比可由辐照时间控制,为从胶体晶体制备非球形胶体晶体提供了新途径。为聚合物光驱动形变与光诱导表面起伏结构形成的关联提供了新佐证。美国化学会网站 Heart Cut 栏目于 2005 年 4 月 18 日给予了评述。

有机薄膜场效应管是通过改变电场来控制有机固体材料导电能力的有源器件。有可能作为智能卡、电子商标、存储器、传感器和有源矩阵显示器,通过调控有机高分子固体材料有序结构,提高其载流子迁移率是目前研究的重点问题之一。闫东航等<sup>[14]</sup>研究了酞菁铜和酞菁镍(9:1 w/w)复合物作为有机半导体制备有机薄膜场效应管。该复合体系能形成新共结晶结构,其载流子迁移率高达  $0.05\text{cm}^2/\text{Vs}$ ,高于单质材料。证明复合体系是一类新型有机半导体,这种综合两种材料优点的方法为发展高迁移率有机半导体材料提供了新途径。

吴水珠、童真等<sup>[15]</sup>将光活性取代蒽生色团作为侧基接在壳聚糖主链上合成了新型光敏性壳聚糖,此壳聚糖衍生物具有吸收紫外可见光性能,受激发电子能参与能量和电子向受体分子转移过程,可作为光敏剂使用,获得了对许多污染物能进行有效降解的环境友好的光催化功能聚合物。

利用树枝状聚合物的球型结构,将光捕获功能基团精确连接在壳层外围或核心部位,用来模拟研究光合作用中的光捕获是近年来非常有意义的研究方向。李嫣等<sup>[16]</sup>设计合成了一系列(一到四代)芳醚树枝形聚合物,在芳醚树枝形聚合物外围连接了二苯酮基团作为能量给体,核心为具有能量受体作用的降冰片烯基团,研究了该体系的分子内电荷转移与三重态能量传递过程,二苯酮基团的磷光能有效的被中心降冰片烯基团淬灭,时间分辨光谱表明:二苯酮三线态寿命因降冰片烯基团存在而缩短。对二苯酮基团的选择性激发导致降冰片烯基团转化为四环烷。树枝形聚合物代数越高,外围二苯酮基团数越多,因而光捕获能力随代数提高而提高。一到四代的能量转移效率分别为 0.97, 0.54, 0.45, 0.37, 三线态能量转移常数随代数增加而减小,约在  $10^6 \sim 10^7\text{s}^{-1}$ 。这类体系的研究还对太阳能转换和光功能高分子的研究具有重要意义。

### 3 高分子结构表征

陈尔强等与唐本忠教授合作<sup>[17]</sup>,研究了聚(5-[(4'-庚氧基-4-双苯基)羧基]羧基)-1-戊炔)的合成与聚集态结构,其组成结构特点是聚炔刚性主链-柔性间隔基-液晶基元。他们通过研究刚性聚乙炔主链及其介晶侧链的协同聚集,观察到该聚合物形成具有排列“受挫”高度有序的近晶相。由于其主链刚性和较短(三个亚甲基)柔性间隔基,此聚合物表现出片状分子结构,液晶的构筑单元是整个片状分子。由五层分子堆积形成近晶单元,因相体系密度和偶极矩空间调制的影响,这些片状分子很容易发生平行滑移,使相邻的相微畴间相互错开一半的分子宽度,STM 实验观察到纳米图案化,其间距由侧链长度决定。

陈小芳、宛新华等与美国学者李育人、萧守道等合作<sup>[18]</sup>,研究了嵌段共聚物-聚(苯乙烯-*b*-(2,5-双[4-甲氧基苯基]氧羰基)苯乙烯)(PS-*b*-PMPCS)的结构与液晶性能。PMPCS 形成刚性棒状赋予嵌段共聚物液晶性,PS 作为柔性链段;改变共聚物分子量及刚柔段体积分数  $f$  可调控其聚集态结构如形成核壳结构、层状结构或四方穿孔层状结构(PS 除形成独立的层状结构外,还穿插到 PMPCS 层中)。该穿孔层状结构具有很少见的四方对称性,当分子量较低时,在  $f^{\text{PMPCS}}$  约为 0.37 时观测到穿孔层结构, $f^{\text{PMPCS}}$  进一步增大则只形成层状结构;而在分子量较高时出现四方穿孔层状结构的临界比例相对也较高( $f^{\text{PMPCS}}$  约为 0.52)。当把少量 PS 均聚物加入到体系中时,导致嵌段共聚物形貌的明显变化,在  $f^{\text{PMPCS}}$  约为 0.48 时观测到均一穿孔层状结构,证实降低 PMPCS 的含量,可有效促进四方穿孔层结构的形成。这是“甲壳型液晶高分子”多年来研究的进一步深入。此领域的系统阶段总结体现在专著中(《周其凤文集》,北京大学出版社,2006,1,北京)。

由于技术限制,过去只能通过离位原子力显微镜方法研究聚合物表面相分离过程,但其可信度不够理想。用带有热台温控的原子力显微镜,可得到真实的高分辨表面相分离形态和结构演变。石彤非、安立佳等<sup>[19]</sup>原位研究了 PMMA 和 SAN 共混薄膜相图,并进一步研究了远离临界点的共混薄膜表面相分离动力学。对于 50/50PMMA/SAN 共混体系,其临界表面相分离温度为 165°C,在薄膜突然变到不稳定状态后,研究时间尺度内特征波矢随时间变化的标度关系早期符合卡恩理论关系,标度指数为 0,中期为 0.34,是布朗扩散导致的结果,一个组分向表面扩散和表面对称对链移动的限制导致了比文献报道慢很多的动力学,后期标度指数为 1.07,可能与长程动力学有关。

对蜘蛛丝力学性能的研究是广泛受到重视的课题,一般多集中在分子结构与力学性能的关系。邵正中等<sup>[20]</sup>研究了各种环境温度变化对蜘蛛丝 *Nephila edulis* 主腺体丝力学性能的影响。在很低的温度下观察到了 *Nephila edulis* 主腺体丝具有很显著的韧性,这种低温韧性是蜘蛛丝独有的,合成高分子无这种力学特性。在 0°C 以下,初始模量为 ~14 GPa,抗张强度 ~1.5 GPa、断裂伸长 ~40%。断裂伸长随温度升高而降低,在 70°C 达到最低值。动态力学性能上表现出各种松弛行为,可进行动态力学性能测试的温度蜘蛛丝(371°C)比蚕丝(308°C)高 66°C,且在液氮低温仍能保持可测试性,表明在极端条件下蜘蛛丝可作为超级纤维使用。

他们还研究了 *Nephila edulis* 主腺体丝纺丝条件对其收缩性能与力学性能的影响,随着纺丝条件的变化,丝的收缩率也在改变。尝试在收缩性能与力学性能之间建立关联,认为蜘蛛丝力学性能的差异主要是内部大分子链取向程度不同造成的,为通过高分子聚集态结构调控进行仿生制备提供了理论基础<sup>[21]</sup>。

李林等<sup>[22]</sup>因在以 AFM 在原位研究高分子结晶方面进行了系统深入的研究,应邀撰写综述论文。文章总结了近五年来利用 AFM 在原位研究高分子结晶片晶和球晶生长过程和机理的进展。过去因缺少实验手段,对高分子结晶过程一直无法全程实时观察,因而对高分子结晶机理的认识存在许多“盲区”和争论,高分辨和实时 AFM 为直接详细观察片晶生长过程提供了可能,可在实空间实时的在纳米到微米尺度获得高分子结晶过程信息。他们发现:在结晶初始阶段,晶胚在膜表面出现间或消失,稳定的晶胚发展成单一晶片,然后变成扭曲片晶,进一步发生分叉和向外发散生长而形成片晶束,最终形成中心有两个“眼”的球晶。这种研究方法还可用来进行不同温度下高分子结晶动力学。

#### 4 类细胞囊泡融合、分裂过程的实时观测

生物膜从事着大量精细而高度可控的基于生物大分子自组装的生命活动,如生物膜的变形过程包括细胞融合、细胞分裂等。然而,生物膜本身的分子结构是非常复杂的,而且其变形的速度非常快,一般在毫秒级甚至微妙、纳秒级,因此直接研究生物膜的分子自组装过程是十分困难的。另外,生物膜本身首先是一种膜材料,虽然其结构复杂,功能丰富,但其自组装过程所包含的物理和化学本质,特别是物理本质只与膜的特性有关。颜德岳等利用超支化多臂共聚物“HBPO-star-PEO”在水中自组装得到了巨型聚合物囊泡。这种聚合物囊泡具有很好的稳定性和半透膜特征。他们已经成功地利用这种囊泡作为模型薄膜,对薄膜分裂和融合过程中所包含的物理本质进行了详细研究,提出了基于薄膜渗透性控制的囊泡融合

和分裂机理。这些工作为人们认识生物膜在融合和分裂时的膜特性提供了有益信息。他们<sup>[23]</sup>实时观察了类似生物膜的动态分裂并提出协同分裂概念:含有子囊泡的母体囊泡在膜分裂时显示出协同效应,这是由于渗透压和母体聚合物囊泡的稳定性造成的。这样他们将细胞仿生化学扩展到了聚合物体系。

他们还研究了巨型聚合物囊泡实时膜融合过程<sup>[24]</sup>。在生命体系中,许多复杂器官形成中,膜融合过程非常重要。脂质体囊泡常被作为模型膜研究融合过程,他们以系列高分辨和实时照片,观察到每个囊泡的转变:融合过程包括了序列步骤,包括膜接触、中心壁形成和融合孔的对称膨胀,经过8字形中间态,在接触点形成花生(或梨)形,然后成为扁圆形,伴随着囊泡溶胀,融合囊泡在横向方向融合孔周围颈部发生形变,证明了融合孔在囊泡形变横向张力的重要性,这预示着融合过程中并不是必需蛋白质存在,支持了邻近囊泡膜模型。

邱枫、杨玉良等<sup>[25]</sup>用荧光显微镜研究了胆固醇/饱和卵磷脂/不饱和卵磷脂脂质体多组分管状囊泡出芽实时动态力学。观察到了三种典型的出芽生长模式:通过相区域合并聚集突起单个较大芽泡;两个大小差别较大的芽泡存在时,大的芽泡在吞并小的芽泡过程中,自发倾斜,最后恢复到与膜表面垂直;当两个大小差别不大的芽泡存在时,合并增长为大芽泡。以观察时空坐标估算了膜的弯曲刚性,在最后阶段凸芽连续结合导致了囊泡形状的大形变,即以管状到球形。总凸芽数随时间演化逐渐降低,近似符合下列关系: $N \sim t^{-\beta}$ ,其中 $\beta=2/3$ ,在实验上第一次观察到此标度关系式,证明了先前作者的理论预测,观测表明:凸芽扩散率脂质体膜与嵌入膜蛋白有明显差别。

## 5 自组装与超分子聚合物

陈道勇、江明对他们研究组所发展的通过分子间特殊相互作用制备聚合物胶束和空心囊泡的一系列新方法进行了综述<sup>[26]</sup>。他们提出了一种新的嵌段共聚物的胶束化机理:在低极性溶剂中嵌段共聚物的一段与低分子量化合物间特殊相互作用促进嵌段共聚物的胶束化。发展了一种新的聚合物胶束形成机制与途径--非嵌段共聚物方法,可以用均聚物、无规共聚物、齐聚物等作为构筑单元获得由氢键等非共价键键接形成核壳聚合物胶束(NCCM)。某些非共价键键接核壳胶束可进一步转变成空心囊泡,方法是在壳层引入交联结构然后把核层溶去。刚性聚合物链与相应能形成氢键的均聚物可直接组装成大的空心囊泡,其中刚性链组装成平行排列的内层。此外,某些非共价键键接核壳胶束显示出很好的环境响应性能,如在水溶性接枝共聚物依赖于pH的胶束化和依赖于pH的胶束-空心囊泡转变通过主链和接枝链间复合与去复合。

陈道勇、江明等<sup>[28]</sup>利用活性负离子聚合制备嵌段共聚物,在嵌段共聚物聚合过程中形成纳米颗粒,此时,壳层为聚苯乙烯核为聚(4-乙烯基吡啶-*b*-对二乙烯基苯),核层仍具有可反应性,最终形成纳米线,芯层为聚(4-乙烯基吡啶-*b*-对二乙烯基苯)外表为聚苯乙烯,类似瓶刷状。形成的机理是:最初两个球形纳米粒子靠近时,核中的反应活性中心可与另一个球形纳米粒子中的悬垂双键反应发生粒子二聚,此后,纳米粒子多聚体外表的聚苯乙烯壳层分布密度发生变化,在密度大的地方,芯层的反应活性中心或可聚合基团被屏蔽了,而在两端,芯层的反应活性中心或可聚合基团仍与球形纳米粒子相同,可继续与其他纳米粒子或多聚体结合形成最终产物。其特点是在嵌段共聚物合成的同时获得纳米珠链状产物,其外层接枝的聚合物链是在嵌段共聚物中首先开始聚合的。

凝胶因子是一类溶入后能使溶剂形成凝胶的物质。贾欣茹等<sup>[29]</sup>用两种天然氨基酸(甘氨酸和天门冬氨酸)合成制备了二肽类树枝化化合物,其组成与胶原蛋白和蛋白质模拟聚合物聚苜蓿基谷氨酸类似。观察到该二肽类树枝化聚合物可作为凝胶因子,在混合溶剂较低浓度下形成有机凝胶,也可通过升温-降温获得热可逆凝胶。研究了其组装行为,观察到能形成纤维状聚集体,具有溶致液晶相。氢键和 $\pi$ - $\pi$ 键相互作用在其组装中起了很大作用。

王维等<sup>[30]</sup>采用逐步收敛法合成了树枝化嵌段聚合物,一个树枝化片为三代聚苯醚,另一个是三代脂肪族聚醚(缩写为( $g^3$ -PBE-*b*- $g^3$ -PMDC),在四氢呋喃/二异丙醚中,树枝化片聚苯醚表现的像疏水段,而树枝化脂肪族聚醚表现的像亲水段,能够在选择性有机溶剂中形成囊泡,表明这类高分子能够通过自组

装形成超分子组装体。研究了树枝化嵌段聚合物能形成交错对插组装层进而形成囊泡,研究了分子构筑对交错交叉结构与囊泡形成的影响。树枝化嵌段聚合物形成的囊泡壁厚为 100nm,比相应相同分子量线形嵌段聚合物所形成的囊泡壁厚度要小。

主链为柔性、带有树枝化侧基的聚合物因侧基体积大而呈现刚性或半刚性。这一领域的研究近年来很受重视。刁复、陈尔强等<sup>[31]</sup>合成了一种两亲 ABA 型三嵌段共聚物,其中间段 B 为亲水 PEG、两段 A 为半刚性疏水带树枝化取代基的聚甲基丙烯酸甲酯,观察到了此共聚物在四氢呋喃/水混合溶剂中的特殊组装行为和结构。在混合溶剂水含量在 10%~20% 之间时,组装形成球形胶束,具有核-穗结构(半刚性棒为核、柔性链为穗状)。当水含量在 20%~40% 范围变化时,形成柱状胶束,且柱间可发生聚集成束。当水含量高于 40% 时,柱状胶束形成螺旋结构,实际上聚合物本身并没有手性中心。这些螺旋柱状胶束进一步组装形成超级螺旋或超级环状聚集体。这为新型聚合物纳米微结构的制备提供了新途径。

张希等<sup>[32]</sup>设计合成了双头双亲分子 2,5-双(n(1-季铵化吡啶)烷基)-3,6-双-(2-噻吩基)-1,4-二氧吡咯[3,4-c]吡咯二甲苯磺酸盐(DPP-n),通过这种新型双头两亲分子的自组装制备了盘状胶束,由于双-(2-噻吩基)-1,4-二氧吡咯[3,4-c]吡咯基团具有很强  $\pi$ - $\pi$  相互作用,这种盘状胶束具有很好的稳定性甚至在转移到亲水基板上仍保留单层的结构。表明强  $\pi$ - $\pi$  相互作用参与的超分子自组装能够使本来易产生变化的胶束变的很稳定。这类超分子聚合物在升温时可被破坏,降温时可恢复盘状胶束有序结构,是一种制备可逆超分子聚合物材料的有效途径。

## 6 高分子纳、微米结构与复合体系

因其特异性能,碳纳米管的研究倍受重视,其制备多为由有机小分子作为碳源经炭化过程获得。唐涛等<sup>[33]</sup>通过含镍聚丙烯/蒙脱土纳米复合体系在空气中的热裂解获得了制备多壁碳纳米管的新途径。产率可高达 40%,是有望扩展成大规模制备多壁碳纳米管的途径。本研究的另一个重要意义是可将聚丙烯等聚烯烃或其纳米复合材料转化成具有更高价值的多壁碳纳米管,为废弃聚烯烃的再利用开辟了一个新方向。

寇元与李子臣研究小组<sup>[34]</sup>合成了含有 N-烷基咪唑和 N-乙基吡咯啉酮的共聚物,利用该共聚物含有高分子化离子液体重复单元和可溶于离子液体的特点,在离子液体中制备了由该共聚物稳定的铑纳米粒子,获得了离子液体中高稳定高催化活性的金属纳米粒子(2~5 nm, Rh, Pt, Pd 等),其中 Rh 粒子寿命在苯加氢中 TTO 突破 20,000,此体系对苯等芳香化合物加氢反应具有很好的活性和寿命,总转化率 20000(五次循环,每次总转化率为 4000),转化频率每小时 250,克服了铑纳米簇催化剂易积聚而失活的问题,表明这种方法是获得高活性和稳定的纳米催化剂的很有希望的途径,其高度稳定性和高活性是离子液体 N-烷基咪唑重复单元和 N-乙基吡咯啉酮的共聚物的共同作用的结果。美国化学会《化学与化工新闻》(Chem & Eng News)2005 年 6 月 23 日的评述中提到此项结果将原 TTO 纪录(3,500)提高了五倍以上。

半导体化合物纳米晶/聚合物复合体系因其在光学显示、非线性光学器件和生物检测中有许多潜在应用而倍受重视。过去的研究只是减少了纳米晶团聚造成荧光淬灭,但还不能赋予复合体系可加工性。杨柏等<sup>[35]</sup>发展了一种无需配体交换制备聚合物/CdTe 纳米晶的新方法。他们从水相 CdTe 纳米晶经两条途径制备了聚合物/CdTe 纳米晶:第一种是以可聚合表面活性剂十八烷基对乙基苯基二甲基氯化铵(OVDAC)包覆纳米晶,之后与烯类单体进行共聚获得;第二种方法是先进行 OVDAC 与苯乙烯共聚,然后直接用此共聚物包覆纳米晶。第一种方法中可观察到因聚合中活性中心自由基造成的纳米晶光致荧光的淬灭,这种作用依赖于纳米晶的尺寸和硫醇稳定剂种类,可通过控制纳米晶的表面组成来消除这种淬灭;第二种方法能保持纳米晶荧光性能不变。

杨柏等<sup>[36]</sup>通过巧妙设计带烷基季铵化聚苯乙烯共聚物,与巯基取代羧酸包覆的纳米晶复合实现了可加工性,能加工形成环、螺环、纤维状,还能形成纳米图案化,还获得了发两种颜色的复合体系(将两种尺寸的纳米晶复合在一个体系)。还可制备形成单分散亚微米级尺度单色或多色微粒。

万梅香等<sup>[37]</sup>以八面体结构氧化亚铜为模板,以过硫酸铵为氧化剂、磷酸为掺杂剂,制备出了具有空心八面体结构的聚苯胺纳米微结构。与其他模板法相比,此方法的特点和巧妙之处在于在获得纳米结构聚苯胺后,无需除去模板的步骤,因为在聚合时加入的过硫酸铵与其反应变成了二价铜离子。聚合时苯胺单体与氧化亚铜加料比直接影响到聚苯胺的氧化状态及电导率。

报道了介电常数可调的聚酰亚胺/硅管复合体系<sup>[38]</sup>。用正硅酸乙酯水解法制得硅纳米管,以 $\gamma$ -氨基丙基三乙氧硅烷处理硅纳米管表面后,以 $N,N$ -二甲乙酰胺为溶剂,以超声波辅助硅管分散,由可溶聚酰亚胺预聚体进行原位聚合制备聚酰亚胺/硅管复合体系。在硅纳米管含量等于低于3%时,复合体系的介电常数降低,介电常数的降低源于硅管引入了空气,可用理论对不同组成复合体系的介电常数进行计算。在硅管含量增大时,因硅管分散变差而发生聚集,体系的介电常数基本与聚合物本体相同(如硅管含量10%)或增大(如硅管含量20%)。

双炔单体可形成一维纳米聚集体,在紫外光照下能进行固相聚合,并保持单体的纳米微结构,通过这种自聚集和光诱导自聚合制备了聚双炔纳米线<sup>[39]</sup>,其直径为50~120nm,长度为微米级,为制备稳定的低维纳米结构提供了有效方法。所获纳米线具有很好的场发射性能:在电场为15V/m时,最大电流密度为5mA/cm<sup>2</sup>,开启电压为8.2V/m。

已有很多有关聚双炔热致变色的研究报道,但存在随温度变化颜色变化不可逆的问题。陈道勇、杨振忠和卢云峰等<sup>[40]</sup>合作研究得到可逆热致变色聚双炔。他们采用两端具有三乙氧基硅的双炔单体,先通过旋涂法将单体涂覆在玻璃片上,由于单体间多重相互作用,形成有序的组装结构,两端三乙氧基硅的溶胶-凝胶反应将这种有序介观结构固定,随后以紫外光引发双炔聚合形成有机/无机杂化有序纳米复合物,此时体系颜色从组装单体无色变成了蓝色聚合物膜。从室温加热到110℃颜色变为红色,降低温度后又可逆变成蓝色。若升温太高如到150℃(体系颜色从蓝色变成橙色),因纳米复合体系结构改变,热致变色效应会不可逆。此纳米复合体系热稳定性很好,在640℃仍不降解,美国化学会网站 Heart Cut 栏目于2005年10月31日给予了评述。

杨柏等<sup>[41]</sup>用软刻蚀成型方法制备硅橡胶印章,以胶体微球为“墨水”,先将微球紧密堆积在硅橡胶印章上,预先在基底表面引入聚合物膜,为胶体晶体和基底表面提供强相互作用,进而在基底表面直接以微接触印刷方法实现了二维图案化。他们利用纳米印章硅橡胶交联聚合物在溶剂中可溶胀或受力后可拉伸发生形变的特性,通过微接触印刷方法将印章上非紧密堆积的胶体晶体转移到基底上,在聚合物涂层上制备形成了二维非紧密堆积微球,实现以可控晶格结构阵列排布和准一维平行线状有序图案化排布,且其有序周期尺度具有可调节性。美国化学会网站 Heart Cut 栏目于2005年6月13日给予了评述。

武利民等<sup>[42]</sup>用微乳液聚合方法制备了聚苯乙烯/SiO<sub>2</sub>纳米复合粒子,所用表面活性剂为十二烷基硫酸钠和十六碳烷,预先以 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷包覆SiO<sub>2</sub>纳米粒子,可通过调节SiO<sub>2</sub>纳米粒子尺寸和表面活性剂浓度可调控纳米复合粒子的形态和尺寸。

吴立新等<sup>[43]</sup>以带不饱和端基表面活性剂包覆杂多酸,由其可聚合碳碳双键和甲基丙烯酸甲酯共聚获得杂多酸/聚合物杂化体系。该杂化体系兼具聚合物可加工性、高透明性和无机组分的荧光性。此方法为制备以聚合物为基体的有机/无机离子复合物材料提供了可行的途径。

因具有低对称性,非球形胶体晶体及其有序阵列在光子晶体制备中比球形胶体晶体更具吸引力,但制备相对困难。杨柏等<sup>[44]</sup>制备了非球形高分子胶体晶体,采用的方法是在稍低于聚合物 $T_g$ 的温度对聚合物胶体晶体阵列加压获得多面体高分子胶体晶体,因在 $T_g$ 以下,有效防止了此过程中聚合物微球融合成膜,随着球形胶体晶体逐渐变成多面体高分子胶体晶体,体系的光学性能发生明显变化。多面体高分子胶体晶体还可用做具有特殊对称性2D或3D结构如2D纳米网络的模板。此方法还有望拓展到非球形有序多孔材料的制备。

郭志新等<sup>[45]</sup>以脂肪酸酯修饰多壁碳纳米管,其中烷基从正丁基、正己基、正辛基、正癸基、正十二烷基、到正十六烷基。以紫外光谱测定了这一系列酯化碳纳米管在三氯甲烷中的溶解性,制备了聚酰胺/酯化碳纳米管复合体系薄膜,表面与体电导率结果表明:长烷基脂肪酸修饰的碳纳米管复合体系导电性

能更为优越,可能源于在溶剂中更好的溶解性和在聚合物中更好的分散性。性能在碳链增长到辛烷基基时开始趋缓,显现出逾渗特征。复合体系薄膜电导在表面和厚度方向有很大差别,可为利用碳纳米管在宏观尺度获得独特导电性能提供可能性。

一般聚苯乙烯与水的接触角为  $95^\circ$ ,而江雷等<sup>[46]</sup>报道的具有纳米微结构的聚苯乙烯表面与水的接触角可高达  $162^\circ$ ,且对水黏附力很高,水滴在这种膜表面具有很大的粘附力,即使翻转或倒置表面水滴也不会滚落。他们的这项研究结果是受到壁虎脚底大量纳米结构刚毛产生高粘附力的启发而得到的。2000年,英国《自然》杂志(405, 681)的报道揭示,壁虎的每只脚底部长着大约 50 万根极细的,刚毛末端又有约 400 根至 1000 根更细小的纳米分支。这种精细结构使得刚毛与物体表面分子间的距离非常近,从而产生范德华力。虽然每根刚毛产生的力量微不足道,但累积起来就很可观。江雷课题组仿照壁虎脚底刚毛结构制备具有高粘附力的超疏水聚苯乙烯薄膜,具体方法是用氧化铝模板制备的超疏水性阵列聚苯乙烯纳米管膜的表面模仿壁虎爪的刚毛,为以 Van der Waals 力进行黏附提供了大比表面积。

江雷课题组制备得到的这种具有高粘附力的阵列 PS 纳米管膜在结构与性能上都类似于壁虎的脚底,它可以在微量水滴从超疏水表面到普通亲水表面的传输上起到“机械手”的作用。还利用高敏感性的微电力学天平测量水滴与膜之间的粘附力。该结果发表后被《自然》杂志 2005 年 436 期 471 页以 News & Views 的形式进行了报道。

可逆温敏化合物半导体量子点荧光凝胶<sup>[47]</sup>。将 CdTe 与 PNIPAM 复合后,荧光量子产率大幅提高。这种复合凝胶的荧光强度和发光波长都对环境温度非常敏感,这种温敏性随温度变化而可逆变化。

侯豪情与美国学者程正迪、戴黎明合作<sup>[48]</sup>,以羧酸化碳纳米管制备了纳米碳管接枝聚芳醚酰亚胺,研究表明:含有  $0.14\% \sim 0.38\%$  碳纳米管的聚合物其力学性能比纯聚合物有明显提高。

## 7 生物医用高分子

基因治疗是目前很具潜力的治疗手段,其发展的瓶颈之一是基因传递载体。作为基因药物的重要组成部分,其作用是将治疗基因运送到目标部位。聚酰胺-胺树状高分子因其球形结构并能形成正离子,因此作为新型非病毒基因载体。卓仁禧等<sup>[49]</sup>合成了以季戊四醇、间苯三甲醇、肌醇为核的聚酰胺-胺树状高分子,对比了臂数、代数等对聚酰胺-胺树状高分子体外生物相容性、与质粒 DNA 复合组装的影响。

陈学思、景遐斌等<sup>[50]</sup>以  $\text{SnOct}_2$  为引发剂、双端羟基 PEG 为大分子共引发剂、经 L-LA 与 3s-苯甲酰羰基吗啡-2,5-二酮开环聚合及随后的催化加氢化制备带有羧基侧链的两亲性三嵌段共聚物 PLGG-PEG-PLGG。该共聚物形成的胶束的临界胶束浓度依赖于共聚物组成。形成胶束形态是球形、具有均一的尺寸分布。在蛋白酶 K 存在下,其降解速率比 PLA 快,显示出该共聚物对软骨组织具有低毒性,带有羧基侧链的两亲性三嵌段共聚物可进行进一步的改性并具有潜在生物医学应用如用做药物载体、组织工程支架材料等。

磁性纳米微粒在生物医学领域的应用可以分为体外应用和体内应用。生物体内应用要求磁性纳米微粒在被特定细胞吞噬的同时而不被其它细胞吞噬,因此,要想实现靶细胞对磁性纳米微粒的有效吞噬,首先需要克服磁性纳米微粒与血浆蛋白之间的非特异性吸附,以便使磁性纳米微粒在血液循环系统中保持较长的血液循环时间。选择具有抗巨噬细胞吞噬特性和抗蛋白吸附特性的 PEG 对磁性纳米微粒表面进行化学修饰是实现上述目标的有效方法之一。

高明远等<sup>[51]</sup>开展了生物相容性磁性纳米晶体的制备研究,探索生物相容性磁性纳米晶体在生物医学领域中的应用,成功地利用一步反应制备出表面修饰有羧基 PEG 的磁性纳米晶体,他们在含有单端羧基聚乙二醇的 2-吡咯啉酮中通过三乙酰丙酮酸铁进行热解制备得到氧化铁磁性纳米晶体,聚乙二醇端基羧基与纳米粒子共价相联,使氧化铁磁性纳米晶体外表包覆聚乙二醇,赋予磁性纳米晶体水溶性和生物相容性。动物体内实验结果表明,所得磁性纳米微粒不仅具有优异的磁共振造影剂功能,而且表现出非常长的血液循环时间和低生物毒性。

通过合作,他们将上述方法制备的磁性纳米微粒用于弓形虫和脑缺血等病理模型的研究中,初步结

果表明所得到的磁性纳米晶体有望用于疾病的活体诊断,表现出良好的实际应用前景。

## 8 结语

限于作者水平和文章篇幅,本文只包括了部分 2005 年我国学者在 高分子科学领域的进展。

2005 年度我国内地学者在国际重要学术期刊发表论文数量与质量同时有了进一步的提高,我国内地学者在许多本学科的重要期刊发表论文数量又有明显增长,在《高分子科学-A-高分子化学》、《大分子快讯》、《聚合物》、《高分子科学-A-高分子物理》等期刊论文数增长较多。在《大分子》、《高分子科学-A-高分子化学》等期刊发表论文超过一百篇,在《聚合物》超过两百篇,在《应用高分子科学》发表论文超过三百篇。所发表的论文是否为同行关注和引用,比所发表的期刊影响因子更为值得关注,因此对同行关注和引用的情况,作者也仅以《大分子》为例:2005 年我国内地学者发表论文 109 篇,其中在 2005 上半年发表的论文点击率在该期刊前 20 篇的有 5 篇,第三季度论文点击率在前 20 篇的有 3 篇,第四季度点击率前 20 篇中有 6 篇。我国内地学者在 2003 年《大分子》上发表的 80 余篇论文两年来被引用次数有 27 篇超过 10 次,截止 2006 年 1 月 6 日平均引用次数为 9 次以上。2004 年《大分子》上发表的 100 余篇论文一年来被引用次数有 27 篇超过 7 次,截止 2006 年 1 月 6 日平均引用次数为 4 次以上。这些都间接表明我国学者发表的论文总体上受到国际同行的注意或重视。一个学者在基础研究方面的地位很重要的体现在是否应邀做领域综述(如撰写综述和在国际会议做邀请报告),所发表的论文是否有人引用。我国高分子学者成为国际高分子期刊编委或在国际学术组织任职的也逐年增多,这也是学术地位和影响逐渐提高的表现。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的体现。

本文中涉及到的 2005 年的这些进展有如下特点:(1)随着我国学者系统深入的研究逐渐受到国际同行关注,应邀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;(2)在《美国化学会志》所发论文除通讯外,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。

## 参考文献:

- [1] Zhang Q, Pan C. *Macromolecules*, 2005, 38(16): 6841~6848.
- [2] Hong C, You Y, Wu D, et al. *Macromolecules*, 2005, 38(7): 2606~2611.
- [3] Chen W, Xue G. *Progress in Polymer Science*, 2005, 30(7): 783~811.
- [4] Lam J W, Y, Tang B Z. *Acc Chem Res*, 2005, 38(9): 745~754.
- [5] Yang J X, Tao X T, Yuan C X, et al. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(10): 3278~3279.
- [6] Peng Q, Peng J, Kang E T, et al. *Macromolecules*, 2005, 38(17): 7292~7298.
- [7] Xin Y, Wen G A, Zeng W J, et al. *Macromolecules*, 2005, 38(16): 6755~6758.
- [8] Xie Z, Yang B, Li F, et al. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(41): 14152~14153.
- [9] Liu J, Zhou Q, Cheng Y, et al. *Advanced Materials*, 2005, 17(24): 2974~2978.
- [10] Yang R, Tian R, Yan J, et al. *Macromolecules*, 2005, 38(1): 244~253.
- [11] Wang N, Li Y, Lu F, et al. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2005, 43: 2851~2861.
- [12] Hu W, Nakashima H, Furukawa K, et al. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(9): 2804~2805.
- [13] Li Y, He Y, Tong X, et al. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(8): 2402~2403.
- [14] Zhang J, Wang H, Yan X, et al. *Advanced Materials*, 2005, 17(9): 1191~1193.
- [15] Wu S, Zeng F, Zhu H, et al. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(7): 2048~2049.
- [16] Chen J, Li S, Zhang L, et al. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(7): 2165~2171.
- [17] Ye C, Xu G, Yu Z, et al. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(21): 7668~7669.
- [18] Tenneti K K, Chen X, Li C Y, et al. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(44): 15481~15490.
- [19] Liao Y G, Su Z H, Ye X G, et al. *Macromolecules*, 2005, 38(2): 211~215.
- [20] Yang Y, Chen X, Shao Z Z, et al. *Advanced Materials*, 2005, 17(1): 84~88.
- [21] Liu Y, Shao Z, Vollrath F. *Nature Materials*, 2005, 4(12): 901~905.
- [22] Chan C M, Li L. *Adv Polym Sci*, 2005, 161(5): 1~41.

- [23] Zhou Y, Yan D. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44, 3223~3226.
- [24] Zhou Y, Yan D. *J Am Chem Soc*, 2005, 127 (30): 10468~10469.
- [25] Li L, Liang X, Lin M, et al. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(51): 17996~17997.
- [26] Chen D, Jiang M. *Acc Chem Res*, 2005, 38 (6): 494 502.
- [28] Peng H, Chen D, Jiang. *Macromolecules*, 2005, 38(9): 3550~3553.
- [29] Ji Y, Luo Y F, Jia X R, et al. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44, 2~6.
- [30] Yang M, Wang W, Yuan F, et al. *J Am Chem Soc*, 2005, 127 (43): 15107~15111.
- [31] Cheng C, Huang Y, Tang R, et al. *Macromolecules*, 2005, 38( 9): 3044~3047.
- [32] Song B, Wang Z, Chen S, et al. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44, 4731~4735.
- [33] Tang T, Chen X, Meng X, et al. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44, 1517~1520.
- [34] Mu X D, Meng J Q, Li Z C, et al. *J Am Chem Soc*, 2005, 127 (27): 9694~9695.
- [35] Zhang H, Wang Ci, Li M, et al. *Chem. Mater*, 2005, 17 (19): 4783~4788.
- [36] Zhang H, Wang C, Li M, et al. *Advanced Materials*, 2005, 17(7): 853~857.
- [37] Zhang Z, Sui J, Zhang L, et al. *Advanced Materials*, 2005, 17(23): 2854~2857.
- [38] Zhang Y, Lu S, Li Y, et al. *Advanced Materials*, 2005, 17(8): 1056~1059.
- [39] Gan H, Liu H, Li Y, et al. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(36 ), 12452~12453.
- [40] Peng H, Tang J, Pang J, et al. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(37 ), 12782~12783.
- [41] Yan X, Yao J, Lu G, et al. *J Am Chem Soc*, 2005, 127 (21): 7688~7689.
- [42] Zhang S W, Zhou S X, Weng Y M, et al. *Langmuir*, 2005, 21 (6): 2124~2128.
- [43] Li H L, Qi W, Li W, et al. *Advanced Materials*, 2005, 17 (22): 2688~2692.
- [44] Sun Z Q, Chen X, Zhang J H, et al. *Langmuir*, 2005, 21 (20): 8987~8991.
- [45] Li S, Qin Y, Shi J, et al. *Chem Mater*, 2005, 17 (1): 130~135.
- [46] Jin M H, Feng X J, Feng L, et al. *Advanced Materials*, 2005, 17 (16): 1977~1981.
- [47] Li J, Hong X, Liu Y, et al. *Advanced Materials*, 2005, 17 (2): 163~166.
- [48] Ge J J, Zhang D, Li Q, et al. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(28): 9984 9985.
- [49] Zhang X Q, Wang X L, Huang S W, et al. *Biomacromolecules*, 2005, 6 (1): 341~350.
- [50] Guan H, Xie Z, Zhang P, et al. *Biomacromolecules*, 2005, 6 (4): 1954~1960.
- [51] Li Z, Wei L, Gao M Y, et al. *Advanced Materials*, 2005, 17 (8): 1001~1005.

## Overviews on the Progress of Polymer Science Achieved by Scientists in Mainland of China in 2005

Dong Jian-hua

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

**Abstract:** This is an annual review on polymer science in mainland of China in 2005. The areas overviewed include synthesis of macromolecules with specific architecture, characterization of structures of polymers, electrical and optical active polymers, real-time membrane fusion or fission of vesicles, polymer self-assembly and super molecular polymers, micro or nano structure and nanocomposites of polymers, bio-medical polymers.

**Key words:** Polymer science; 2005 annual review; Progress in mainland of China