

# 荧光探针技术在聚合物自组装研究中的应用\*

罗伟昂<sup>1,2</sup> 蒋斌杰<sup>1</sup> 程 玲<sup>1</sup> 许一婷<sup>1</sup> 陈旭东<sup>2\*\*</sup> 戴李宗<sup>1\*\*</sup>

(1. 厦门大学材料学院 福建省防火阻燃材料重点实验室 厦门 361005;

2. 中山大学化学与化学工程学院 广州 510275)

**摘 要** 采用自组装技术制备新型功能性材料已成为聚合物材料的一个热门研究领域。大部分两亲性聚合物,如嵌段聚合物、接枝聚合物、星型聚合物、树枝状聚合物和部分无规聚合物及聚电解质,在特定条件下可发生自组装。在聚合物自组装的研究中,荧光技术已经得到了广泛的应用,尤其是荧光探针技术。根据荧光探针分子荧光光谱特征峰荧光波长、强度、偏振以及寿命等参数的变化,可以简便而又准确地研究聚合物的临界胶束浓度、温度和 pH 敏感性、结构与自组装形态的关系、微环境变化等信息。本文综述了荧光探针技术在两亲性聚合物自组装行为研究中的应用,重点介绍了荧光探针技术研究聚合物亲水亲油平衡值(HLB 值)、浓度、温度、pH、溶剂组成及离子强度等因素对聚合物自组装形貌和微观特性参数的影响。此外,结合我们的研究工作对本征荧光光谱方法在聚合物研究中的应用做了阐述和展望,以为两亲性聚合物的设计合成、自组装行为控制及应用提供参考。

**关键词** 荧光探针技术 本征荧光光谱方法 两亲性聚合物 自组装 荧光特性参数

中图分类号: O631.1; TP212.2 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2013)10-1713-13

## Application of Fluorescent Probe Technique in Study of Polymer Self-Assembly

Luo Wei-ang<sup>1,2</sup> Jiang Binjie<sup>1</sup> Cheng Ling<sup>1</sup> Xu Yiting<sup>1</sup> Chen Xudong<sup>2\*\*</sup> Dai Lizong<sup>1\*\*</sup>

(1. Fujian Provincial Key Laboratory of Fire Retardant Materials, College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

**Abstract** Preparation of new functional materials by self-assembly technique has become a hot research field of polymeric materials science. Most of the amphiphilic polymers, such as block copolymers, graft copolymers, star copolymers, dendrimers, part of the random copolymer and polyelectrolyte, etc. can self-assemble under certain conditions. In the study of polymer self-assembly, fluorescent technique has been widely used, especially fluorescent probe technique. According to the changes of the characteristic fluorescence parameters of the probe molecules, such as wavelength, intensity, polarization, lifetime, etc. the critical micelle concentration, temperature and pH dependence, the relationship of structure and self-assemble morphology of the polymer could be easily and accurately studied. This paper is focused on the application of the fluorescent probe technique in investigation of self-assembly behavior of amphiphilic polymers. The effects of hydrophilic lipophilic balance (HLB), concentration, temperature, pH, solvent composition, ionic strength, etc. on self-assemble morphology and microscopic characteristics parameters of amphiphilic polymers are particularly reviewed. Furthermore, based on our own research work, the applications of intrinsic fluorescence spectroscopy method in polymer investigation

收稿: 2013 年 2 月, 收修改稿: 2013 年 6 月

\* 国家自然科学基金项目(No. 51103123)和福建省自然科学基金项目(No. 2012J01234)资助

\*\* Corresponding author e-mail: cesxcd@mail.sysu.edu.cn; lzdai@xmu.edu.cn

are elaborated. It will characterize the conformation transitions of macromolecules during the self-assembly process more truly. This paper aims at providing reference for design, polymerization, self-assembly controlling and applications of amphiphilic polymers.

**Key words** fluorescent probe technique; intrinsic fluorescence spectroscopy method; amphiphilic polymer; self-assembly; fluorescent characteristic parameter

## Contents

- 1 Introduction
- 2 Several major fluorescence probe molecules
- 3 The effect of the hydrophilic lipophilic balance (HLB) on polymer self-assembly behavior studied by fluorescence probe technique
- 4 The effect of temperature on polymer self-assembly behavior investigated by fluorescence probe technique
- 5 The effect of pH on polymer self-assembly behavior investigated by fluorescence probe technique
- 6 Application of fluorescent probe technique in other polymer self-assembly behavior investigation
- 7 Self-assembly of polyelectrolyte behavior investigated by fluorescence probe technique
- 8 Investigation of polymer conformational transition by fluorescence technique
- 9 Conclusion and outlook

## 1 引言

一些聚合物在选择性溶剂的组成或外部条件变化时会通过自组装形成球、棒、囊泡和复合胶束等微纳米结构聚集体,在合适条件下,亲水、疏水小分子可以增溶在聚集体的不同位置,从而得到新型功能性材料,在药物释放、催化剂载体、环境净化、功能性薄膜等领域均具有广阔的应用前景<sup>[1-4]</sup>。系统研究自组装聚集体的性质对于更好地了解及利用聚合物自组装聚集体非常重要,然而,常规检测手段对于从分子水平研究微纳米尺度的聚集体,尤其是纳米粒子的特性显得无能为力。因此,新的具有高灵敏度、小尺度结构无损检测手段将应用于聚合物自组装研究。

荧光探针技术是一种利用探针化合物的光物理和光化学特征,在分子水平上研究某些体系的物理、化学过程和检测特殊环境下材料的结构、物理性质的方法。环境的改变会引起探针分子荧光特性参数的变化(如荧光波长、强度、偏振和寿命等),这一现

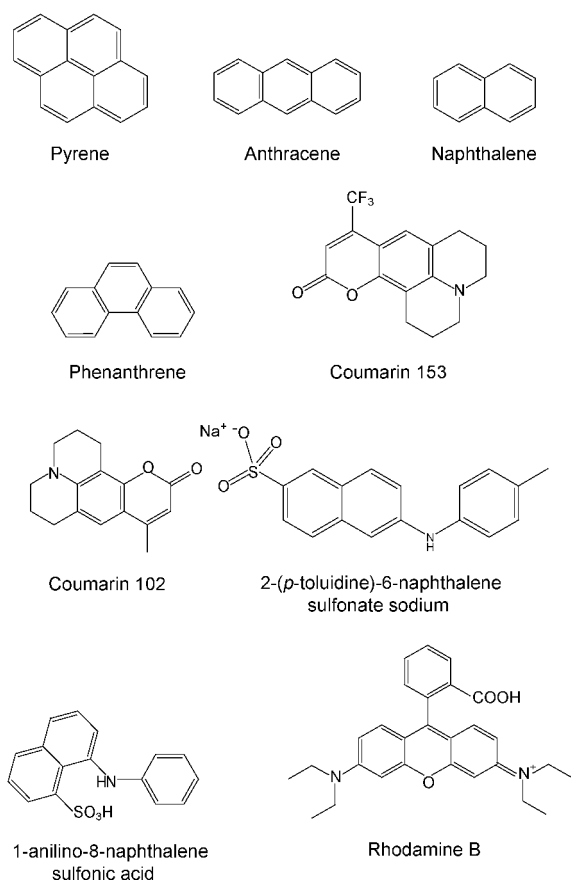
象非常适合于研究聚合物自组装过程中所处的微环境改变,从而映射出聚合物自组装过程中分子链的一系列变化。荧光探针技术具有灵敏度高、操作简单、取样量少、可测参数多、样品可进行实时动态跟踪和无损检测等优点,在表征聚合物自组装方面比红外光谱、核磁共振波谱等方法更具优势。本文综述了荧光探针技术在研究亲水亲油平衡值、温度、pH值等因素对聚合物自组装行为的影响以及聚电解质自组装等方面的进展。

## 2 几种主要的荧光探针分子

荧光,又作“萤光”,是指一种光致发光的冷发光现象。某种常温物质体系经某种波长的入射光(通常是紫外线或X射线)照射吸收光能进入激发态,且立即退激发并发出比入射光的波长长的出射光(通常波长在可见光波段),而且一旦停止入射光,发光现象也随之立即消失,具有这种性质的出射光就被称之为荧光。由于体系自身含有荧光团而具有内源荧光(或称本征荧光),可以利用内源荧光特性变化对体系的某些性质加以研究。如果研究体系不含有荧光团而不具有内源荧光,或者内源荧光性质很弱,这时就需要在体系中外加一种荧光化合物即所谓的荧光探针,通过荧光探针荧光特性的变化对体系加以研究。荧光探针分子要发射强的荧光,其结构必须具有大的 $\pi-\pi$ 共轭结构和刚性平面结构,具有最低的单线电子激发态<sup>[5]</sup>。苌、萘、葱、罗丹明、香豆素、菲等(结构见图式1)是最常用的几种荧光探针化合物。在聚合物自组装的研究中,尤其以苌使用最广泛。苌荧光发射光谱中, $I_1$ (~373 nm)与 $I_3$ (~383 nm)的比值能反映体系极性变化, $I_1/I_3$ 越小,说明体系的非极性区域越多。大量的研究<sup>[6-20]</sup>都使用苌荧光探针法来表征嵌段共聚物、部分超支化聚合物以及两亲性无规共聚物等在水溶液体系中自组装的临界胶束浓度(CMC)或临界聚集浓度(CAC)。在CMC或CAC附近, $I_1/I_3$ 值会发生突变,这是由于当聚合物浓度达到CMC或CAC以上时,聚合物就能自组装形成疏水微区来增溶疏水分子,从而使 $I_1/I_3$ 值急剧减小。此外,苌的荧光发

射光谱中 480 nm 附近的宽峰 ( $I_E$ ) 也能用来指示芘分子的缔合程度,它与 373 nm 左右单体荧光峰 ( $I_M$ ) 的比值越大,说明芘的缔合程度越高,聚集越严重,因此  $I_E/I_M$  也能反映芘分子所处微环境的变化<sup>[21]</sup>。

萘、蒽、菲的荧光强且稳定,可根据需要制备含不同官能团的萘/蒽/菲衍生物(如 ANS),广泛应用于荧光受体的设计中,可用于生物医学、环境及食品等领域。香豆素衍生物具有极高的荧光效率且 Stokes 位移大,可应用于荧光分子传感器的设计。罗丹明 B 水溶性好、无毒、成本低,常用于生物医学和环境检测等。



图式 1 常见的几种荧光探针分子

Scheme 1 Several common fluorescent probe molecules

除了用荧光探针的稳态荧光特性表征 CMC 或 CAC 之外,研究者在利用荧光探针的静态荧光各向异性研究自组装聚集体的结晶情况<sup>[22]</sup>,荧光能量转移表征聚合物的 CMC、胶束尺寸等信息<sup>[23,24]</sup>,利用探针分子的稳态和时间分辨荧光光谱研究聚合物在溶剂中的溶解及自组装情况<sup>[25-27]</sup>等方面也有着较深入的探索。

### 3 荧光探针技术研究共聚物亲水亲油平衡值(HLB)对自组装的影响

共聚物亲水亲油平衡值(HLB 值)是体现共聚物分子亲疏水能力平衡程度的物理量,它与共聚物亲水链段和疏水链段的长度有着直接关系,亲水链段越长,亲水性越强,HLB 值就越大。使用荧光探针技术研究两亲性共聚物的 HLB 值对自组装行为的影响已经有很多报道。如用荧光探针法表征的二组分的两亲性二嵌段共聚物聚异丁烯-*b*-聚丙烯酸<sup>[28]</sup>、三嵌段共聚物聚( $\epsilon$ -甲酸苄酯-*L*-赖氨酸)-*b*-聚[二甘醇二(3-氨基丙基)酯]-*b*-聚( $\epsilon$ -甲酸苄酯-*L*-赖氨酸)<sup>[29]</sup>、聚己内酯-*b*-聚乙二醇-*b*-聚己内酯<sup>[30]</sup>, 杂臂星形共聚物聚(3-乙基-3-羟甲基)氧杂环丁烷-*star*-聚(2-(二甲氨基)乙基甲基丙烯酸甲酯)<sup>[31]</sup>, 四臂嵌段共聚物乙二醇-聚(环氧乙烷)-*b*-聚(氧化丙烯)<sub>4</sub><sup>[32]</sup>等体系在水中的 CMC 值均随着疏水链段的生长而减小,随亲水链段的生长而增大,但总体来说疏水链段对体系的 CMC 值影响更大,而亲水链段影响相对较小。对于三组分的两亲性共聚物,其 CMC 值与分子结构也存在类似的关系,如聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)-*b*-聚( $\epsilon$ -苄氧羰基-*L*-赖氨酸)-*b*-聚乙二醇单甲醚三嵌段共聚物(PNIPAM-*b*-PZLL-*b*-mPEG),当亲水性聚乙二醇链段长度相同时,疏水性链段 PZLL 越长,聚合物疏水性越强,CMC 越小;反之亦然<sup>[33]</sup>。通过调节 mPEG 和 PCL 的接枝比例可以控制接枝聚合物葡聚糖-*g*-甲氧基聚乙二醇(mPEG)/聚( $\epsilon$ -己内酯)(PCL)的 CMC 在 10—100 mg·L<sup>-1</sup> 的范围内<sup>[34]</sup>。对于反胶束体系而言,其结果则恰好相反。Gao 等<sup>[35]</sup>使用亲水性荧光探针 *N*-(1-萘基)乙二醇二盐酸盐(NEAH)研究了 PS-*b*-PAA 双亲性嵌段共聚物在甲苯中形成的反胶束体系的 HLB 值依赖性。研究结果显示,对 PS-*b*-PAA 的反胶束行为影响最大的是它的分子结构,亲水嵌段 PAA 越长,CMC 越低,越容易形成反胶束。

不过也有例外,例如毛静等<sup>[36]</sup>通过环氧丙醇(GL)与环氧乙烷(EO)的阴离子顺序开环聚合制备了水溶性嵌段共聚物 PEO-*b*-PGL,以 PGL 嵌段每个重复单元的侧羟基为引发点进一步引发  $\epsilon$ -己内酯(CL)的开环聚合,合成了结构规整的两亲性接枝共聚物(PEO-*b*-PGL-*g*-PCL)。使用荧光探针法研究该接枝共聚物在水中的自组装行为,发现随着侧链数目的增多,胶束的 CMC 值增大。这与线型两亲性嵌段共聚物中 CMC 值随疏水组分含量的增加而减小

的结论相悖,他们认为这是由于两亲性接枝共聚物的支化结构与嵌段共聚物的线型构造不同,导致了不同的自组装行为。

以上研究均是建立在亲水链段和疏水链段都足够长的基础上。Enomoto 等<sup>[37,38]</sup>用荧光标记法研究了纤维素-烷基链二嵌段共聚物在 NaOH 水溶液中的自组装行为,该体系每个烷基链的末端都标记有一个芘基团。他们发现当疏水和亲水链段都过短时,不管浓度多高  $I_E/I_M$  值都很低,说明芘基团是分散的,难以形成激基缔合物,体系没发生自组装。而对长亲水链段、短疏水链段的共聚物,需要在很高的 NaOH 浓度下才会出现微弱的  $I_E/I_M$  值上升;当疏水链段足够长时  $I_E/I_M$  值随着 NaOH 浓度的上升而迅速增大,表明此时共聚物容易自组装形成胶束。

端基往往也会影响共聚物的 HLB 值,进而影响聚合物的自组装行为。Goh 等<sup>[38]</sup>合成了一系列 ABA 型三嵌段共聚物,其中中间段为亲水的 PEG,两端为缬氨酸的五聚体,并用不同的官能团进行封端,来作为药物载体。作者利用芘荧光探针对所有共聚物的自组装行为进行分析,发现端基对共聚物的 CAC 有着显著的影响,以更为疏水的芘甲氧羰基(Fmoc)封端的共聚物拥有最低的 CAC,为  $0.032 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ;将 Fmoc 基团替换成 H 后,共聚物以氨基封端,CAC 随之提高了约 30 倍;将氨基乙酰化后,CAC 值为  $0.30 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ,介于之前两者之间。Kim 等<sup>[40]</sup>用芘的荧光光谱研究了脂肪烃疏水封端的聚氧乙烯聚氨酯树脂(HEUR)的聚集行为。研究表明,HEUR 的聚集机理及胶束稳定性受封端脂肪烃链长的影响,HEUR4(18)(4 表示聚氧乙烯分子量为 4000,18 表示封端脂肪链的聚合度)的 CMC 低于 HEUR4(12),而 HEUR4(8)无法形成胶束,不存在 CMC。

对于树枝状聚合物,其代数也可能会影响其 HLB 值,从而改变其 CMC 或 CAC。朱麟勇等<sup>[41]</sup>利用芘荧光探针研究聚醚树枝体与聚丙烯酸两亲性共聚物(Dendr. PE-PAA)在水中的自组装行为,其 CAC 值随着疏水聚醚树枝体的代数增长而下降,随亲水链 PAA 的增长而升高。Gitsov 等<sup>[42]</sup>研究了亲水性线型-树枝状 ABA 型嵌段共聚物在水中的自组装行为,其胶束具有高度支化的聚二苯醚多孔核,以及亲水的 PEG 壳。芘荧光探针表征聚(苯醚)单树状分子第二代[G-2]-聚乙二醇 5000-聚(苯醚)单树状分子第二代[G-2]三嵌段聚合物([G-2]-PEG5000-[G-2])的 CMC 介于  $1.1 \times 10^{-5}$ — $2.0 \times$

$10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  之间,聚(苯醚)单树状分子第三代[G-3]-聚乙二醇 11 000-聚(苯醚)单树状分子第三代[G-3]三嵌段聚合物([G-3]-PEG11 000-[G-3])的 CMC 介于  $7.08 \times 10^{-6}$ — $7.94 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  之间。Ogawa 等<sup>[43]</sup>研究了以芘为核的聚芳醚树枝状聚合物,荧光发射光谱表明随着聚合物代数的提高,芘荧光的  $I_E$  强度提高,这说明在水中,树枝状聚合物的代数越高越容易自聚集形成胶束,作为疏水核的芘更易聚集形成激基缔合物。

此外,HLB 值对聚合物的聚集数、组装形态、增溶能力、药物释放速率和链间相互作用等都有影响。Choi 等<sup>[44]</sup>以氯化十六烷基吡啶为荧光猝灭剂研究了两亲性共聚物 PEG-*b*-PCL 体系对探针荧光的猝灭行为,结果表明 4—20 个共聚物链可以形成一个疏水区域,PCL 链越长,所需要的共聚物链数越少。Lübbert 等<sup>[45]</sup>研究了聚苯乙烯-*b*-聚(L-赖氨酸)(PS<sub>*m*</sub>-*b*-PLys<sub>*n*</sub>,其中  $m = 8$ — $10$ ,  $n = 10$ — $70$ )在水中的非球形自组装,荧光探针法显示其 CMC 对多肽链段长度的依赖性呈抛物线形。当 PLys 链段较短时,CMC 随着其长度的增加而增大;而当 PLys 链段较长时,CMC 随着其长度的增加而减小;当  $n = \sim 20$  ( $m = 8$ ) 或  $n = \sim 60$  ( $m = 10$ ) 时 CMC 出现最大值。Leiva 等<sup>[46]</sup>以聚( $\epsilon$ -己内酯)为核,聚(*N*-乙烯基-2-吡咯烷酮)为臂合成了一种新型可生物降解的三臂星形嵌段共聚物,并用芘荧光探针法研究了其增溶疏水分子的能力。结果表明其增溶能力可通过改变共聚物的组成来调控。Tan 等<sup>[47]</sup>以芘为模拟药物研究了乙烯基纤维素接枝聚(聚(乙二醇)甲氧基甲基丙烯酸甲酯)的胶束化和药物缓释行为,发现低接枝密度有利于胶束载药,且侧链越短,载药量越低,释放速率越慢。Siddique 等<sup>[48]</sup>研究了不同序列的多肽分子链自组装行为与 HLB 之间的关系,可通过改变天冬氨酸和苯基丙氨酸分子序列(Asp<sub>*x*</sub>Phe<sub>*y*</sub>)<sub>*n*</sub> 中 *x* 和 *y* 的值( $x, y = 1$ — $3$ )来调节体系的 HLB。荧光猝灭实验表明,随着疏水组分的增加,暴露在溶剂水中的探针分子芘的数量减少;在苯基丙氨酸较为集中的部分,芘分子无规附着在分子链上,而在天冬氨酸较为集中的部分,芘分子完全暴露于荧光猝灭剂中。非辐射能量转移荧光实验没有观察到天冬氨酸含量高的多肽分子间的结合,但是在苯丙氨酸含量高的多肽溶液中可以观察到,这表明天冬氨酸含量高时多肽倾向于形成单分子胶束,而苯丙氨酸含量高时多肽分子倾向于聚集在一起。

#### 4 荧光探针技术用于研究温度对聚合物自组装行为的影响

通常,温敏性聚合物溶液具有最低临界溶解温度(LCST)或最高临界溶解温度(UCST)或同时兼具LCST和UCST,大部分聚合物具有LCST温度敏感行为。大量的工作用荧光探针法研究了温度对聚合物自组装行为的影响。如聚异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)在LCST以下时可以溶解在水中,而当温度高于LCST时,则不能溶解。但对于带有PNIPAM链段的共聚物,如果另一组分也亲水,温度在LCST以下时,由于共聚物的两种组分都亲水,其水溶液无法形成胶束;而当体系温度高于LCST时,PNIPAM链段变得疏水,此时共聚物分子链自组装形成胶束。因此对于温敏性嵌段或支链的聚合物,只要控制温度就能调控它的自组装行为,这个过程可以轻易地通过荧光探针来监测<sup>[49]</sup>。例如使用荧光显微镜就能非常直观地观察到这一过程,Qin等<sup>[50]</sup>用疏水荧光染料PKH26标记了温敏性共聚物聚环氧乙烷-*b*-聚(*N*-异丙基丙烯酰胺),采用荧光显微镜观察其在水中的自组装行为,发现在25℃以上可以清楚地观察到共聚物形成了囊泡结构,然而当温度降到25℃以下时,囊泡迅速溶解。不过,用荧光探针法测得的类似体系的转变温度往往与PNIPAM均聚物的LCST有所偏差。Motokawa等<sup>[51]</sup>的研究表明在17℃时(远低于PNIPAM的LCST~32℃),芘分子周围环境的疏水性就已经开始增强,作者认为虽然此时PNIPAM仍然可溶,但是水对PEG嵌段的溶解能力更高,相当于一种选择性溶剂,使得PNIPAM嵌段形成容纳芘分子的疏水微区。

Kotsuchibashi等<sup>[52]</sup>采用ANS作为荧光探针研究了双重响应的温敏性自组装嵌段共聚物聚(*N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAM))-*b*-聚(NIPAM-*co*-*N*-(异丁氧基甲基)丙烯酰胺(BMAAm))(PNIPAM-*b*-P(NIPAM-*co*-BMAAm))的自组装行为。该共聚物有两个LCST,27.5和30℃。当温度在17.5—27.5℃之间循环时,ANS的最大发射波长在512 nm和460 nm之间来回,说明这种共聚物的温度响应性自组装与解组装行为具有可逆性。

Xu等<sup>[53]</sup>将芘预载到聚(2-(二甲酰胺)甲基丙烯酸乙酯)-*b*-聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PDMA-*b*-PNIPAM)的大胶束(LBCMs)中,然后将LBCMs和阴离子磺化聚苯乙烯通过层层自组装制成薄膜,研究了薄膜在pH=6的磷酸盐缓冲液中芘随温度变化

的释放情况。随着温度升高,芘的释放速率减慢,作者认为可能是较高温度条件下(40℃和45℃,高于PNIPAM的LCST),芘与PNIPAM疏水核之间的相互作用比较强,芘释放速度减慢。

Zhao等<sup>[54]</sup>合成了一种新型的双亲性梳状聚合物,其侧链悬挂有芘基团以及PNIPAM,并研究了其在THF和水中的自组装行为。在水溶液中,共聚物能自组装形成囊泡,其中芘基团处于囊泡壁,PNIPAM侧链则组成了外围的“晕”,温度升高导致“晕”收缩,但并未引起芘微环境的改变,因此芘基团的 $I_1/I_3$ 和 $I_E/I_M$ 值随温度改变无明显变化。荧光猝灭研究也发现,当温度高于PNIPAM链段的LCST时,只有部分芘基团的荧光被猝灭,这是由于在LCST以上时,PNIPAM链段不溶而蜷缩,使得最外层的“晕”变得致密,从而将荧光猝灭剂硝基甲烷隔离在囊泡之外,对里层芘基团起到一定的保护作用。

Ge等<sup>[55]</sup>合成了典型的两亲性树枝状-线型两嵌段共聚物(聚二苄醚-PNIPAM),它在水中能自组装形成拥有温敏性壳层的胶束。他们在PNIPAM链段上无规标记上芘荧光基团,通过 $I_E/I_M$ 值变化来研究聚合物分子链随温度变化的运动情况。在15—20℃间 $I_E/I_M$ 值随着温度的升高逐渐增大,在20℃时达到最大值,然后在20—32℃之间又逐渐减小。激光光散射显示此共聚物的均方旋转半径( $\langle R_g \rangle$ )和流体力学半径( $\langle R_h \rangle$ )在15—29℃之间均逐渐减小,表明整个过程中胶束的体积都在减小。作者认为,在15—20℃,壳层的PNIPAM链段因溶解能力变差而收缩,但仍为无规线团,芘基团彼此靠近发生缔合, $I_E/I_M$ 变大;而在20—32℃之间,PNIPAM链段发生塌缩,链上芘基团被固定住,并且相互隔离, $I_E/I_M$ 减小。

荧光探针常用来模拟温敏性共聚物自组装体系的药物释放过程。如Zheng等<sup>[56]</sup>用疏水荧光染料香豆素102(C102)模拟了新型树枝状杂臂星形共聚物形成的具有温敏性“晕”的抗絮凝多分子胶束的载药和释放过程。Liu等<sup>[57]</sup>用芘作模拟药物证明以PNIPAM和羟甲基丙烯酰胺的无规共聚物作为亲水主链,以胆甾醇基作为疏水基团的新型热响应两亲性接枝共聚物具有载药能力。也有些聚合物不具备LCST,但它们在水溶液中也具有温度响应性。Yuan等<sup>[4]</sup>将芘作为模拟药物载入到腰部交联的十八烷-聚乙二醇低聚物胶束中,研究发现芘的 $I_E/I_M$ 值随温度升高先下降后上升,在44℃左右达到最小值。作

者认为,随着温度升高,PEG链段与水之间的氢键遭受破坏,胶束收缩,将包裹的芘分子通过胶束腰部交联层的孔隙排挤出来,因此水中的芘单体增多, $I_E/I_M$ 值下降;随着温度的进一步上升,胶束继续收缩,交联层的孔隙被封堵,芘无法从胶束中释放出来,反而因挤压而聚集,导致 $I_E/I_M$ 值上升。

兼具 UCST 和 LCST 双重温度敏感性聚合物的设计合成及应用受到研究者越来越多的关注。Bokias 等<sup>[58]</sup>用芘荧光探针研究了 NIPAM/AA 无规共聚物盐水溶液的相行为。结果表明,该共聚物的相行为和共聚物中 NIPAM 组分的摩尔分数  $\chi$  密切相关,当  $\chi = 0.10$  时,表现为 UCST 行为;当  $\chi = 0.29$  时,表现为 LCST 行为;当  $\chi = 0.17$  时,同时表现为 UCST 和 LCST 行为。Fang 等<sup>[59]</sup>发现用芘荧光探针表征的 PDEA-co-PAA 无规共聚物溶液的相行为,随聚合物中 DEA 的摩尔比 ( $x$ ) 变化也存在类似的温度响应行为。Dai 等<sup>[60]</sup>用 ATRP 法合成了 ABA 型嵌段共聚物 MPDSAHy-*b*-PMEO<sub>2</sub>MAx-*b*-MPDSAHy, 芘荧光探针法和浊度法研究结果表明该聚合物具有 UCST 和 LCST 双重温度敏感行为。在较高浓度时,UCST 随溶液浓度增大而升高,而 LCST 基本上没有浓度依赖性,但当溶液为稀溶液时,LCST 随浓度降低而增大,在浓度为 0.5% 时基本保持不变。LCST 与 UCST 浓度依赖性的差异源于其各自不同的转变机理: UCST 行为表现为通过温度打破聚合物中铵阳离子和磺酸基阴离子的离子配合作用来实现聚合物溶解,随浓度增大,需要更高的温度来破坏这种静电键合作用;而 LCST 行为源于热诱导的疏水基团周围有序水的破坏而导致的聚合物脱水过程。随着聚合物中 MPDSAH 嵌段长度增大,UCST 向 LCST 靠拢,当溶液浓度较高时,二者几乎接近。Sinaga 等<sup>[61]</sup>研究了丙烯酸-缬氨酸嵌段共聚物 (PAA-*b*-PLVAL)  $\beta$  片状胶束化过程的热动力学,芘荧光光谱表明该聚合物体系形成  $\beta$  片状胶束源于焓变胶束化过程,从而体现出 UCST 行为。Zhao 和 Housni<sup>[62]</sup>设计合成了一种 PEO-*b*-PDMAEMA 功能化的金纳米粒子 (AuNPs), 该 AuNPs 具备 LCST 和 UCST 双重热响应行为, 当用 1,3-丙磺酸内酯与 PDMAEMA 反应后, DMAEMA 由非离子型转变为两性离子型, 相应的功能化 AuNPs 由 LCST 响应行为转变为 UCST 响应行为, 作者用芘荧光探针方法对这种温度敏感行为进行了详细的表征。Wu 等<sup>[63]</sup>研究发现两亲性可生物降解梳型乙烯醇-*g*-对-二氧环己酮接枝共聚物 (PVA-*g*-PPDO) 可以通过调节接枝链长度来实现

LCST 与 UCST 温度响应行为之间的转变, 并采用 UV-vis 光谱法、芘荧光探针法和动态光散射法对这一独特的由结构决定的温度响应行为进行了表征。

## 5 荧光探针技术用于研究 pH 对聚合物自组装行为的影响

荧光探针本身的光学性质一般不会受到 pH 值的干扰, 但 pH 值对于聚合物的自组装行为有着重要的影响。因此, 由体系 pH 值的改变而引起的聚合物自组装形态变化可以通过荧光探针的光谱变化进行跟踪。Qu 等<sup>[64]</sup>用芘的荧光特性研究了嵌段聚合物聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)-*b*-聚(苯乙烯-*alt*-顺丁烯二酸酐)-*b*-聚苯乙烯 (PNIPAm-*b*-PSMA-*b*-PS) 自组装形成的核-壳-晕结构胶束的 pH 和温度敏感性, 发现 pH 不同, 对应的 CMC 值也不同。Pan 等<sup>[65]</sup>合成了接枝共聚物酪蛋白-*g*-葡聚糖, 芘荧光探针法表明该共聚物在酪蛋白的等电点 (pH = 4.6) 能形成胶束; 而当 pH 改变后, 聚合物溶解。Uchman 等<sup>[66]</sup>用时间分辨荧光法研究了在碱性条件下制备的两亲性共聚物聚苯乙烯-*b*-聚(氨基磺酸-羧酸) 异戊二烯 (PS-*b*-PISC) 随着 pH 变化所发生的自组装形态变化, 研究表明荧光寿命随着 pH 的升高而略微延长, 反映了胶束尺寸的增大。这是由于随着 pH 的升高, 壳层的 PISC 分子链发生静电排斥作用导致体积膨胀。Rodríguez-Hernández 等<sup>[67]</sup>用芘荧光探针研究了聚(L-谷氨酸)-*b*-聚(L-赖氨酸) 二嵌段多肽 (PGA-*b*-PLys) 在水溶液中的自组装行为, 发现在酸性溶液和碱性溶液中其  $I_1/I_3$  值为 1.7—1.9, 小于水中的  $I_1/I_3$  值 2.2。作者认为这是由于 PGA-*b*-PLys 在酸性和碱性水溶液中均能自组装形成囊泡, 在酸性条件下, Plys 形成囊泡壁的里层和外层, PGA 夹在 Plys 层中间; 在碱性条件下, 则是 Plys 夹在 PGA 囊泡壁里外层之间。General 等<sup>[68]</sup>将聚(L-精氨酸) (PLA)、聚(L-组氨酸) (PLH) 或聚(L-赖氨酸) 直接与十二碳酸 (C12) 混合得到了具有 pH 敏感性的自组装纳米粒子。随着 pH 值的降低, 芘荧光的  $I_1/I_3$  值逐渐减小, 在 pH = 4.5 时达到最低然后迅速增大, 当 pH = 3.8 时  $I_1/I_3$  值已经接近纯水中的值, 这反映了聚合物-十二碳酸体系在水溶液中随着 pH 值的降低逐渐自组装形成胶束将芘包埋起来, 在更低的 pH 值之下胶束又迅速解体将芘释放到水中。

当然, 荧光探针法还能用于研究更为复杂的 pH 敏感自组装行为。

Kellum 等<sup>[69]</sup>合成了 pH 敏感的两亲性共聚物

聚(2-丙烯酰胺-2-甲基-1-丙基磺酸钠-*b*-*N*-丙烯酰胺-*L*-丙氨酸) (P(AMPS-*b*-AAL))。在低 pH 值下, AAL 嵌段被质子化而亲水, 而由于 AMPS 嵌段磺酸基团带负电, 共聚物通过自组装形成核-壳结构胶束。在胶束中包覆苾分子, 当 pH 值增大时, 胶束被破坏而将苾释放出来, 且苾分子的释放速率随 pH 值的增大而增大。

Zhang 等<sup>[70]</sup>以 MPEG-Br 为大分子引发剂合成了 pH 敏感的甲基丙烯酸聚乙二醇单酯-*b*-聚丙烯酸(2,2-二甲基-1,3-二氧戊环-4-甲基)酯(MPEG-*b*-PDMDMA)嵌段共聚物。在酸性条件下, PDMDMA 疏水链段去缩酮而变得亲水。作者研究了体系 pH 变化对苾的封装和释放的影响, pH = 1 时苾释放 50% 的时间为 20 h; 当 pH = 3 时, 苾的释放速率依赖于疏水链段(PDMDMA)的长度, 随 PDMDMA 链段增长, 苾的释放潜伏期变长, 释放比例减小, 甚至很长时间内都观察不到苾的释放。MPEG<sub>44</sub>-*b*-PDMDMA<sub>18</sub>和 MPEG<sub>44</sub>-*b*-PDMDMA<sub>25</sub>的释放潜伏期为 80 h, 在 260 h 内分别释放了 70% 和 25% 的苾, 而 MPEG<sub>44</sub>-*b*-PDMDMA<sub>40</sub> 和 MPEG<sub>44</sub>-*b*-PDMDMA<sub>65</sub> 在 260 h 内都没有观察到苾的释放。这可能是由于去缩酮反应是一个比较缓慢的过程, 只有当足够的疏水链段转变为亲水链段时, 胶束才会被破坏, 苾才得以释放。疏水链段足够长时, 即使这个过程大于 260 h, 也观察不到苾的释放。

Lee 等<sup>[71]</sup>用聚乳酸-*b*-聚乙二醇-*b*-聚(L-组氨酸)三嵌段共聚物(PLA-*b*-PEG-*b*-polyHis)的 DMSO 溶液在水中(pH = 8)透析得到了花状胶束, 其核层为 PLA 和 polyHis 嵌段, 壳层为 PEG 链段。在弱酸性环境中(如肿瘤组织, pH 低于人体的正常组织), 核层的 polyHis 会发生质子化而膨胀, 与此同时, 对 pH 不敏感的 PLA 疏水嵌段则起到防止胶束坍塌的作用, 使胶束的变化仅限于膨胀/收缩。利用胶束的该性质可以制备出新型的抗癌药物载体。作者通过苾荧光光谱的  $I_{337}/I_{334}$  研究了该胶束微环境的极性变化, 随着体系 pH 值从 7.4 逐渐降到 6.6,  $I_{337}/I_{334}$  下降, 说明胶束核的极性上升, 这是 polyHis 发生质子化并吸水膨胀的结果。

Sun 等<sup>[72]</sup>合成了超支化接枝共聚物聚丙三醇-*g*-聚(2-(二甲胺)甲基丙烯酸乙酯), HPG-*g*-PDMAEMA, 并研究了其在水中的自组装行为。他们用苾荧光的  $I_1/I_3$  值确定了共聚物在水中的 CMC, 当 pH 值为 2.5、8.0 和 11.6 时, 其 CMC 分别为 0.25、0.20 和 0.27 mg·mL<sup>-1</sup>。作者还用荧光染

料 C102 作模拟药物研究了体系的药物释放行为, 随着胶束溶液的 pH 值从 11.5 降到 2.5, C102 荧光强度也急剧降低, 说明 C102 被快速释放; 当溶液 pH 呈“脉冲”变化时, 荧光强度也会随之呈“脉冲”变化。而且 pH“脉冲”幅度不同, 会显示不同的荧光强度变化行为, 如 pH 值从 11.5 降到 2.5, 荧光强度急剧降低, 而 pH 值回升到 11.5 后, 荧光强度会回升到比初始值稍低位置; pH 值从 10.5 降到 3.5, 荧光强度也会有下降, 但是幅度没有之前明显, 而当 pH 值回升到 10.5, 荧光强度却没有明显的回升。作者认为在酸性条件下, PDMAEMA 链段质子化, pH 值越低, 质子化程度越高, 越有利于疏水 C102 的释放; 当溶液呈碱性时, 链段发生去质子化而变得疏水, pH 值越高, 疏水程度越高, 越有利于 C102 的“再封装”。因此 pH 值在 11.5 和 2.5 之间变化更有利于 C102 的“释放-再封装”, 荧光强度的变化幅度也更明显。

## 6 荧光探针技术在聚合物其他自组装行为研究中的应用

在聚合物溶液体系中加入特定的物质, 往往会对其自组装行为产生明显影响。比如 Sarkar 等<sup>[73]</sup>通过分析苾荧光  $I_1/I_3$  的变化来研究新型非离子表面活性剂聚乙烯-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷胶束溶液的微环境变化, 发现相对于 PEO 链段的长度变化, 加入的助溶剂浓度对胶束溶液微环境的影响更大。Costa 等<sup>[74]</sup>用荧光标记技术研究了用苾疏水修饰的聚丙烯酰胺(PAAMePy)与  $\beta$ - $\gamma$ -环糊精( $\beta$ -CD,  $\gamma$ -CD)间的相互作用, 发现加入  $\beta$ -CD 引起的光谱变化并不明显, 而  $\gamma$ -CD 的加入却能引起很强烈的变化。时间分辨荧光光谱显示, 在所研究的  $\gamma$ -CD 浓度范围内, 长链 PAAMePy 的苾单体荧光发射  $I_M$  (375 nm) 和激基缔合物荧光发射  $I_E$  (520 nm) 均符合三次指数型衰减, 研究表明  $\gamma$ -CD 的加入使长链之间出现了明显的分子间相互作用; 短链的 PAAMePy 聚合物中也可以观察到  $I_M$  和  $I_E$  的三次指数型衰减。然而当加入的  $\gamma$ -CD 浓度高于一定值后, 检测到的  $I_M$  衰减为单指数型,  $I_E$  衰减为双指数型。这说明此时所有苾基团都以二聚体的形式存在于  $\gamma$ -CD 的空腔中, PAAMePy 分子仍然以分子内相互作用为主。

混合溶剂的组成也是聚合物自组装行为的重要驱动力之一。Rahman 等<sup>[75]</sup>通过聚(2-乙烯基吡啶)-*b*-聚异氰酸正己酯的偶合反应得到了线团-棒

状-线团结构的亲水性三嵌段共聚物聚(2-乙烯基吡啶)-*b*-聚异氰酸正己酯-*b*-聚(2-乙烯基吡啶),并在中间嵌段引入荧光基团7-(4-三氟甲基)香豆素丙烯酰胺。此三嵌段共聚物在选择性溶剂中会有不同的形态,在 THF:CH<sub>3</sub>OH:H<sub>2</sub>O 体积比为 1:2:2 的混合溶剂中,共聚物自组装成囊泡结构,通过紫外滤镜观察共聚激光扫描显微镜(CLSM),并结合未通过紫外滤镜的 CLSM 图像,观察到带有荧光基团的棒状聚异氰酸正己酯嵌段由于疏水相互作用处于囊泡薄膜的中间层。

还有些聚合物的自组装行为具有光敏性,Wang 等<sup>[76]</sup>合成了聚乙烯乙二醇-*b*-聚丙烯酸(PEG<sub>43</sub>-*b*-PAA<sub>153</sub>),并在聚丙烯酸链段上分别接上一定量的偶氮苯(Azo)和 β-CD,得到 PEG-PAA-*g*-Azo 和 PEG-PAA-*g*-CD,将两者在水溶液中混合自组装并交联得到内部交联球形“容器”。偶氮苯和 β-CD 在紫外光照射下会结合在一起,而在可见光照射下又能分开,这是一个可逆的过程,从而形成一个光敏“开关”。他们用苝荧光的  $I_1/I_3$  值来研究这个过程,当“开关”打开时,β-CD 就能与疏水的苝分子结合在一起;而“开关”关上时,苝又与 β-CD 分开,从而引起  $I_1/I_3$  值的变化。开关嵌在聚合物球壁中使其成为一种超分子容器,拥有可逆的加载-释放外来分子的能力。Chen 等<sup>[77]</sup>制备了梳状聚合物聚乙二醇-*g*-(2-重氮-1,2-萘醌)(CPEG-*g*-DNQ)。DLS 和 TEM 结果显示其在水中通过自组装形成平均尺寸为 135 nm 的球状胶束,光照时,胶束会被破坏,这是因为疏水的 DNQ 转变为亲水的 3-萘羧酸;将疏水的 C102 作为模拟药物封装入胶束中,然后用 365 nm 的紫外光进行交替的“照射-关闭”处理,发现在紫外灯关闭时,可以检测到很强的荧光,且强度保持不变,说明 C102 仍然在胶束中;而用紫外光照射时,荧光强度急剧降低,这是由原本在胶束中的 C102 被释放出来引起的。江金强等<sup>[78]</sup>将含香豆素型苯乙烯类光敏单体(CS)和苯乙烯(St)、马来酸酐(MA)聚合制备光敏感三元苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)双亲交替聚合物 P(St/CS-*alt*-MA),再利用酸酐基元与正辛胺的室温酰胺化反应获得光敏感双亲性梳状聚合物 P(St/CS-*alt*-MAA<sub>8</sub>)。通过香豆素基元的光二聚作用,使梳状聚合物溶解在 DMSO 中进行光照预交联。非交联与预交联聚合物分别在选择性溶剂中自组装形成胶束,离子化可使胶束发生解离重组,作者利用 DLS 与苝荧光探针法研究了离子化前后胶束结构的变化。结果表明,预交联聚合

物胶束较非交联胶束粒径大,负载苝的能力强;离子化作用使聚合物胶束解离重组成粒径更小的胶束,但预交联胶束重组后粒径较非交联胶束重组后更小。离子化后胶束疏水微区更加紧密,负载苝的能力也增强。

荧光探针技术还用于研究一些特殊的聚合物自组装形态。Tang 等<sup>[79]</sup>运用溶剂蒸发诱导自组装的方法制备了聚环氧乙烷-*b*-聚环氧丙烷-*b*-聚环氧乙烷(P123)/聚丙烯酰胺(PAM)复合薄膜。P123 在水中先自组装成胶束,然后加入 PAM 预聚体 *p*-PAM,包覆在胶束表面形成 *p*-PAM/P123 复合胶束。随着溶剂水的蒸发,*p*-PAM 发生交联形成 *c*-PAM/P123 胶束聚集体。随着水进一步蒸发,复合胶束聚集堆积更加紧密而有序,最终自组装形成复合薄膜。作者用苝探针荧光技术跟踪了这一复合薄膜的形成过程。Tovar 等<sup>[80]</sup>在多肽分子主链标记上色氨酸和苝生色团,多肽分子通过自组装形成圆柱形聚集体,并将生色团包裹在聚集体中。他们通过共价键束缚的色氨酸和苝生色团的荧光变化探测圆柱形聚集体内部微环境的变化。结果表明这些聚集体的多肽壳具有明显的隔离作用,但壳层的充分溶剂化又赋予它释放小分子的潜力。该聚集体可成为潜在的疏水分子载体。

## 7 荧光探针技术用于研究聚电解质的自组装行为

聚电解质兼有高分子长链和小分子电解质电离的双重结构特征<sup>[81]</sup>,具有普通高分子所不具备的功能特性(如增黏、絮凝、静电相互作用等),有着极为广泛和重要的应用。由于其双重结构,聚电解质在使用过程中较易受到其他物质(如小分子盐、表面活性剂和其他聚电解质)的影响<sup>[82]</sup>。荧光探针法是研究聚电解质性能的常用手段之一。

Sondjaja 等<sup>[83]</sup>用荧光探针法研究了 Ca<sup>2+</sup> 的引入对聚乙二醇-*b*-聚丙烯酸双亲水电解质体系(PEO<sub>45</sub>-*b*-PAA<sub>70</sub>)自组装行为的影响。研究表明 Ca<sup>2+</sup>/PEO<sub>45</sub>-*b*-PAA<sub>70</sub> 体系中苝的  $I_1/I_3$  值不会随着 Ca<sup>2+</sup> 的加入发生明显变化,但明显高于一般的胶束核,与苝分子标记的少量聚集 PAA 体系相当。作者认为水仍然能渗透进入到 Ca<sup>2+</sup>-PAA 螯合结构构成的自组装核中。

Szajdzinska-Pietek 等<sup>[84]</sup>用不同荧光探针的荧光特性研究了聚电解质聚(乙烯-甲基丙烯酸甲酯)(EMAA)在水中的胶束化行为。通过苝的荧光特性



变化得到了体系的 CMC 为 0.02% ( $w/w$ ) ,通过 1,3-二苈基丙烷 (P3P) 荧光的  $I_E/I_M$  值得到胶束核的黏度大于 230 cP。他们还以 5-氮氧自由基硬脂酸甲酯 (5DSE) 为荧光猝灭剂得到苈荧光的非指数衰减,与扩散动力学相吻合,并且具有很低的扩散系数  $\alpha = 0.30$ ,说明这个过程中苈的荧光寿命具有很宽分布。Zhong 等<sup>[85]</sup> 使用荧光探针法研究了以丙烯酸胺、2-丙烯酸胺-2-甲基丙磺酸钠和 2-乙烯基萘为单体聚合而成的三元嵌段两亲性聚电解质 (PAAN) 在水中的自组装行为,结果显示其在水溶液中会形成疏水微区及三维交联网络。他们还合成了丙烯酸胺和丁基苯乙烯、2-丙烯酸胺-2-甲基丙磺酸钠的三元共聚物 PASA<sup>[86]</sup> 通过荧光探针和 FESEM 研究了它的聚集行为。荧光探针分析显示 PASA 分子在纯水溶液中可形成很好的疏水交联结构,且在低浓度的水溶液和盐水溶液中,随着 PASA 浓度的增加,疏水微区的非极性和分子间疏水交联程度增加。Nayak 等<sup>[87]</sup> 将 *N*-(11-丙烯酸胺基十一碳酰基)-L-丙氨酸钠聚合得到聚皂 PSAUA,并用苈荧光探针表征了聚皂的 CAC,结果表明低浓度下聚电解质分子链形成了分子内疏水区域。通过研究 1,6-二苯基-1,3,5-己三烯 (PDH) 在体系中的稳态各向异性荧光,表明提高 PSAUA 溶液的浓度会引起链间相互作用增强。Lian 等<sup>[88]</sup> 采用 ATRP 法合成了聚甲基丙烯酸乙二醇酯-*b*-聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯-*b*-聚甲基丙烯酸乙二醇酯 (PPEGMA-*b*-PDMAEMA-*b*-PPEGMA),研究发现高浓度的嵌段聚合物在 THF 或水中可自组装成胶束,将苈接枝到该嵌段聚合物上,用荧光标记法测出该聚合物在 THF 中的 CAC 为  $6.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,在水中的 CAC 为  $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;向聚合物水溶液中添加 NaCl 后,聚合物自组装形貌由胶束转变为中空结构。

此外,带有不同电荷的聚电解质分子之间有强烈的相互作用,通过聚电解质分子的层层自组装就能得到功能性薄膜,利用荧光探针法可以对这一过程进行深入研究。Zapotoczny 等<sup>[89]</sup> 利用聚苯乙烯磺酸钠-*b*-乙烯基萘核壳结构两亲性阴离子共聚物和阳离子聚电解质聚二甲基二烯丙基氯化铵的层层自组装得到了一种新型的光敏多层膜。苈荧光探针法研究表明在共聚物层层自组装过程中,其增溶区域的极性增强,作者认为这可能是由于部分共聚物链开卷引起的。以二萘嵌苯作为荧光探针的研究表明该体系在层层自组装过程中仍能保留完好的萘发色团疏水区域,防止外来疏水分子发生聚集。Liu

等<sup>[90]</sup> 以三聚氰胺甲醛 (MF) 粒子为核,在水溶液中通过层层自组装法将 3% 萘分子标记的聚(2-丙烯酸胺基-2-甲基丙磺酸) (ANp3) 和聚二甲基二烯丙基氯化铵包裹在 MF 粒子表面,得到胶体粒子,然后用非辐射能量转移法研究了胶体粒子与其他物质间的相互作用。

荧光探针法还可以用来探测聚电解质复合膜的沉积过程和膜的极性。Jin 等<sup>[91]</sup> 用质子化的 1,1-二(对-(二乙氨基甲基苯基)-2,3,4,5-四苯基噻咯) ( $[\text{H}_2\text{A}_2\text{HPS}]^{2+}$ ) 作为荧光探针与聚二甲基二烯丙基氯化铵 (PDDAC) 共混,所得共混物能发强荧光并具有聚集诱导发光效应。在石英或者玻璃基材上,采用层层沉积工艺制得 ( $[\text{H}_2\text{A}_2\text{HPS}]^{2+} + \text{PDDAC}$ ) 阳离子/聚苯乙烯磺酸钠 (PSS) 阴离子薄膜,研究发现  $[\text{H}_2\text{A}_2\text{HPS}]^{2+}$  的发光强度随 ( $[\text{H}_2\text{A}_2\text{HPS}]^{2+} + \text{PDDAC}$ ) /PSS 复合膜层数的增加而呈线性增强,这一特性可用于跟踪聚电解质在各种基材上的层层沉积过程。Weitzel 等<sup>[92]</sup> 在前驱体溶液中使用连续浸涂法制备苈酰亚胺/聚电解质 (PDI/PE) 复合薄膜,选用三种 PDI 阳离子染料 ( $\text{C}_7\text{OPDI}^+$ 、 $\text{PDISO}_3^{2-}$  和  $\text{TAPDI}^{2+}$ ) 作为荧光探针监测 PDI 凝聚对复合物静电自组装过程及其形貌的影响,研究发现这三种染料在溶液中均发生团聚,且最终均能得到内部呈类似蛇形纳米纤维状的薄膜。 $\text{C}_7\text{OPDI}^+$  凝聚能力最大,能使复合物最有效地沉积,且染料和纳米纤维的排列分别垂直和平行于浸渍方向,其他两种染料复合物未观测到这种排列。Tedeschi 等<sup>[93]</sup> 用苈荧光探针研究层层自组装制备的多种聚苯乙烯磺酸盐 (PSS) /聚阳离子聚电解质多层膜的极性,发现多层膜的极性随膜湿度的降低而大幅减小。

共轭聚电解质荧光探针法还可以应用到生物学领域,用来检测生物蛋白酶和 DNA 等。Nilsson 等<sup>[94]</sup> 用两性离子聚噻吩衍生物作为荧光探针,研究了  $\text{Ca}^{2+}$  诱导的钙调蛋白在水溶液中的自组装过程。加  $\text{Ca}^{2+}$  前,钙调蛋白的非共价键自组装引起两性离子聚噻吩衍生物构象变化,使荧光强度下降且发生红移;加  $\text{Ca}^{2+}$  后,荧光强度上升且发生蓝移。基于以上研究,作者又用此方法研究了  $\text{Ca}^{2+}$  诱导的钙调蛋白/两性离子聚噻吩衍生物复合物与磷酸酶的相互作用。Pu 等<sup>[95]</sup> 制备了一类由两种共轭聚电解质组成的能量供体-受体聚电解质对,该聚电解质对带有多色荧光可感应多种蛋白质。Wang 等<sup>[96]</sup> 将聚烯丙胺盐酸盐 (PAH) 沉积到表面为共轭聚电解质 (PFV) 的层层自组装多层膜上,该阳离子 PAH 缓冲

层能加速 DNA 的沉积。通过与膜上的 DNA 作用, 嵌入剂溴化乙锭 (EB) 与 PFV 发生荧光共振能量转移, 改变 pH 调控 PAH 层厚度获得荧光共振能量转移所需的 PFV 与 EB 的最佳距离。通过监测荧光共振能量转移效率可以选择性检测不同的 DNA。

荧光探针法还可以应用于物质检测、跟踪反应和制备特殊纳米结构聚合物等研究。Feng 等<sup>[97]</sup> 研究发现  $\text{Cu}^{2+}$  可与阴离子苝酰亚胺衍生物 (PDI-GlyAsp) 在水溶液中自组装成 PDI-GlyAsp/ $\text{Cu}^{2+}$  聚集体, 使原 PDI-GlyAsp 荧光猝灭; 若将焦磷酸 (PPi) 加入到上述溶液中, PPi 与聚集体争夺  $\text{Cu}^{2+}$  而导致聚集体解聚, 原 PDI-GlyAsp 荧光再次出现, 因此 PDI-GlyAsp/ $\text{Cu}^{2+}$  聚集体可用于探测 PPi 的一种荧光传感器。Kombarova 等<sup>[98]</sup> 用荧光探针法研究水溶液中聚甲基丙烯酸 (PMA) 的质子转移反应。通常 1-羟基苝 (HP) 在水中的质子化光解过程很慢, 导致 PMA 聚阴离子接受 HP 质子的效率很低。但在同等 pH 条件下, 加入十二烷基三甲基氯化铵 (DTAC) 可大幅提升 PMA 聚阴离子接受 HP 质子的效率, HP 阴离子增溶进聚合物胶束内。时间分辨荧光光谱测试表明胶束内外两种不同溶液区域存在不同的 PMA 质子转移反应, PMA 与 HP 的相互作用受 PMA-DTA 自组装的影响。

### 8 荧光技术在聚合物构象研究中的应用

荧光探针法凭借其在聚合物分子微观信息测量方面特有的优势而得到广泛的应用, 已然成为该领域不可缺少的研究手段之一。不过, 值得一提的是, 荧光探针 (或标记) 技术也存在一些不足, 比如荧光标记过程繁琐, 荧光探针 (或标记) 分子的加入实际上改变了大分子本身的微环境, 使其变得更疏水, 从而提高了他们之间的络合能力。对于本身具有荧光发光性能的聚合物而言, 利用其本征荧光将得到更为真实的聚合物溶液及固态相变过程中大分子链构象信息。我们将本征荧光技术应用于聚合物构象研究方面开展了系列工作。比如利用 PS 的本征荧光光谱和荧光寿命研究了聚苯乙烯-*b*-(乙烯丁烯共聚物)-聚苯乙烯三嵌段共聚物 (SEBS) 在胶束化过程中 PS 嵌段的构象变化<sup>[99]</sup>; 利用聚对苯二甲酸丙二醇酯 (PTT) 的本征荧光研究了 PTT 在氯仿/三氟乙酸混合溶剂中的构象变化以及 PTT 薄膜的冷结晶过程<sup>[100, 101]</sup>。此外, 还利用 PS 的本征荧光光谱定量表征了二氧化硅纳米粒子在聚苯乙烯/聚乙烯甲基醚 (PS/PVME) 共混物中的界面粘结力<sup>[102]</sup>。目

前, 我们在利用本征荧光法研究两亲性嵌段共聚物的自组装方面进行了有益的探索。在苯乙烯-丙烯酸两亲性嵌段共聚物 (PS-*b*-PAA) 的二甲基甲酰胺 (DMF) 溶液中滴加水 (DMF 为 PS 和 PAA 的良溶剂, 水为 PS 的不良溶剂), 当水达到一定比例 (临界水含量) 时, 聚合物开始形成胶束。我们利用 PS 的本征荧光实时跟踪了这一胶束化过程, 图 1 为往 2 mL PS-*b*-PAA 的 DMF 溶液中添加不同水量时体系的荧光光谱, 在 289 和 330 nm 出现了两个荧光峰, 分别对应 PS 的单体和激基缔合物结构的荧光发光, 这两个荧光峰的强度比为  $I_E/I_M$ 。

通过  $I_E/I_M$  对添加水的体积作图, 如图 2 所示, 曲线拐点即为临界水含量。这一结果和我们采用共

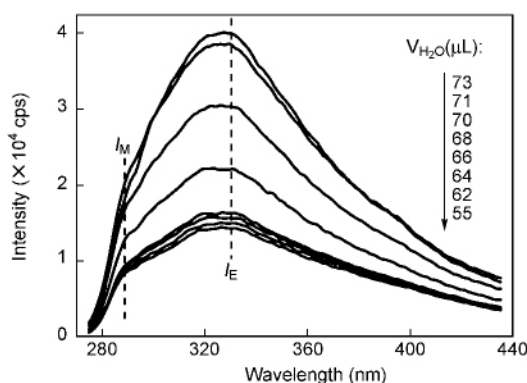


图 1 PS-*b*-PAA 的 DMF 溶液中添加不同水量时的荧光光谱图 (PS-*b*-PAA 的 DMF 溶液浓度为  $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 体积为 2 mL)

Fig. 1 Fluorescence spectra of PS-*b*-PAA in DMF solution with different amount of water ( $C = 2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $V = 2 \text{ mL}$ )

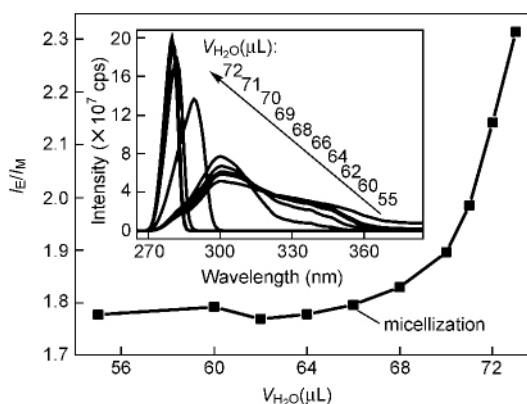


图 2  $I_E/I_M$  添加水量的变化曲线, 内插图为与荧光光谱测试样品的共振光散射谱图 (PS-*b*-PAA 的 DMF 溶液浓度为  $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 体积为 2 mL)

Fig. 2  $I_E/I_M$  as a function of the amount of water. Inset is the figure of the according RLS spectra ( $C = 2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $V = 2 \text{ mL}$ )

振光散射方法得到的临界水含量一致(见图 2 内插图)。当添加水量为 66  $\mu\text{L}$  时,共振光散射谱的峰位置发生变化,表明 PS 分子链构象发生变化。结合荧光光谱图,我们可以推测 PS 链在胶束化过程中发生了由单体向激基缔合物转变的构象变化(见图 3)。

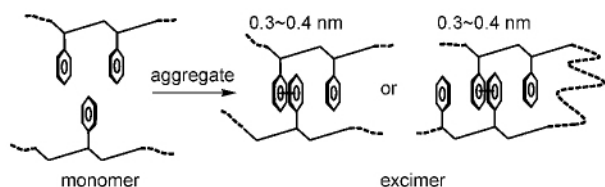


图 3 PS 链段胶束化过程中单体向激基缔合物转变的示意图

Fig. 3 Scheme for transformation from monomer to excimer in the micellization process of PS chain segment

## 9 结语与展望

综上所述,大部分两亲性嵌段、接枝、星形、树枝状共聚物,部分无规共聚物,聚电解质等在特定溶液条件下均能发生自组装,在分子结构、聚合物组成、浓度、温度、pH、溶剂组分、离子强度等众多因素影响下,可组装成不同形态的纳米结构或表现出不同的微观参数。荧光光谱法可以提供比普通光散射法(如激光光散射)更小尺度的结构信息,接近于中子散射法<sup>[103]</sup>,是一种研究聚合物自组装行为的有效手段。荧光探针法已在这一领域广泛应用,我们相信该方法将会得到越来越多的应用,其技术也会更加成熟、更为多样化。对于本身具有荧光发光性能的聚合物而言,本征荧光法则能提供更真实的聚合物大分子链构象变化信息,将能更准确、更方便、更真实地反映出聚合物自组装过程中大分子链构象变化,帮助人们从分子水平了解嵌段共聚物自组装过程中构象转变的驱动力和动态过程,为实现聚合物自组装结构的精确控制提供依据,将积极推动聚合物自组装的研究与应用。

### 参考文献

- [1] Yuan C H, Luo W A, Zhong L N, Deng H J, Liu J, Xu Y T, Dai L Z. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50: 3515—3519
- [2] Yuan C H, Xu Y T, Jiang N N, Chen G J, Xu B B, He N, Dai L Z. *Soft Matter*, 2011, 7: 3366—3372
- [3] Yuan C H, Zhong L N, Yang C J, Chen G J, Jiang B J, Deng Y M, Xu Y T, Luo W A, Zeng B R, Liu J, Dai L Z. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22: 7108—7112
- [4] Yuan C H, Xu Y T, Liao Y F, Lin S J, He N, Dai L Z. *J. Mater. Chem.*, 2010, 20(44): 9968—9975
- [5] 许金钧(Xu J J), 王尊本(Wang Z B). 荧光分析法(Fluorescence Analysis). 北京: 科学出版社(Beijing: Scientific Technology Press), 2006. 3—22
- [6] Zhang L F, Liang Y, Meng L Z. *Polym. Adv. Technol.*, 2010, 21(10): 720—725
- [7] Tang R P, Ji W H, Panus D, Palumbo R N, Wang C. *J. Controlled Release*, 2011, 151(1): 18—27
- [8] Xue Y N, Huang Z Z, Zhang J T, Liu M, Zhang M, Huang S W, Zhuo R X. *Polymer*, 2009, 50(15): 3706—3713
- [9] Castelletto V, Hamley I W. *Biophys. Chem.*, 2009, 141(2/3): 169—174
- [10] Hussain H, Tan B H, Gudipati C S, Liu Y, He C B, Davis T P. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 2008, 46(16): 5604—5615
- [11] Slaughter J N, Schmidt K M, Byram J L, Mecozzi S. *Tetrahedron Lett.*, 2007, 48(22): 3879—3882
- [12] Greene A C, Zhu J H, Pochan D J, Jia X Q, Kiick K L. *Macromolecules*, 2011, 42(7): 1942—1951
- [13] Huang Y P, Yu H L, Guo L, Huang Q G. *J. Phys. Chem. B*, 2010, 114(23): 7719—7726
- [14] Shi M, Shoichet M S. *J. Biomater. Sci., Polym. Ed.*, 2008, 19(9): 1143—1157
- [15] Lin Y N, Alexandridis P. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106(42): 10845—10853
- [16] Li H, Chen H Q, Qing S, Zhang Y M. *J. Polym. Res.*, 2011, 18(4): 645—650
- [17] Namazi H, Adeli M. *Polymer*, 2005, 46(24): 10788—10799
- [18] 胡晓芬(Hu Q F), 计剑(Ji J). 高分子学报(Acta Polymerica Sinica), 2009, 8: 828—833
- [19] Li X, Wu Q, Chen Z C, Gong X G, Lin X F. *Polymer*, 2008, 49(22): 4769—4775
- [20] Li X, Wu Q, Lu M, Zhang F, Lin X F. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 2008, 46(8): 2734—2744
- [21] Lu F Z, Meng J Q, Du F S, Li Z C, Zhang B Y. *Macromol. Chem. Phys.*, 2005, 206(4): 513—520
- [22] Beija M, Fedorov A, Charreyre M T M, Jose M G. *J. Phys. Chem. B*, 2010, 114(31): 9977—9986
- [23] Prazeres T J V, Beija M, Charreyre M T, Farinha, Jose P S, Martinho J M G. *Polymer*, 2010, 51(2): 355—367
- [24] Schillen K, Yekta A, Ni S R, Farinha J P S, Winnik M A. *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103(43): 9090—9103
- [25] Costa T, Miguel M G, Lindman B, Schillen K, de Melo J S S. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109(23): 11478—11492
- [26] Costa T, Miguel M G, Lindman B, Schillen K, Lima J C, de Melo J S S. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109(8): 3243—3251
- [27] 戴玉华(Dai Y H), 吴飞鹏(Wu F P), 李妙贞(Li M Z), 王尔鑑(Wang E J). 高分子学报(Acta Polymerica Sinica), 2006, 3: 500—504
- [28] Burkhardt M, Martinez C N, Tea S, Drechsler M, Babin I, Grishagin I, Schweins R, Pergushov D V, Gradzielski M, Zezin A B, Mueller A H E. *Langmuir*, 2007, 23(26): 12864—

- 12874
- [29] Sun J, Shi Q, Chen X S, Guo J S, Jing X B. *Macromol. Chem. Phys.*, 2008, 209(11): 1129—1136
- [30] Signori F, Chiellini F, Solaro R. *Polymer*, 2005, 46(23): 9642—9652
- [31] Hong H Y, Mai Y Y, Zhou Y F, Yan D Y, Chen Y. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 2008, 46(2): 668—681
- [32] Gonzalez L J, Alvarez L C, Taboada P, Sosnik A, Sandez M I, Concheiro A. *Langmuir*, 2008, 24(19): 10688—10697
- [33] 赵长稳( Zhao C W), 庄秀丽( Zhuang X L), 陈学思( Chen X S), 景遐斌( Jing X B). *高分子学报( Acta Polymerica Sinica)*, 2008, (11): 1096—1101
- [34] Qiu F, Feng J, Wu D Q, Zhang X Z, Zhuo R X. *Eur. Polym. J.*, 2009, 45(4): 1024—1031
- [35] Gao B J, Tang Z Z, He S X. *Colloid. Polym. Sci.*, 2006, 284(7): 710—717
- [36] 毛静( Mao J), 甘志华( Gan Z H). *高等学校化学学报( Chemical Journal of Chinese Universities)*, 2009, 30(11): 2291—2296
- [37] Enomoto R Y, Kamitakahara H, Takano T, Nakatsubo F. *Cellulose*, 2006, 13(4): 437—448
- [38] Enomoto R Y, Kamitakahara H, Yoshinaga A, Takano T. *Cellulose*, 2011, 18(4): 1005—1014
- [39] Goh S L, Platt A P, Rutledge K E, Lee I. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2008, 46(16): 5381—5389
- [40] Kim M, Choi Y W, Sim J H, Choo J, Sohn D. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108(24): 8269—8277
- [41] 朱麟勇( Zhu L Y), 李妙贞( Li M Z), 王尔鉴( Wang E J). *化学学报( Acta Chimica Sinica)*, 2001, 59(2): 291—296
- [42] Gitsov I, Lambrych K R, Remnant V A, Pracitto R. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 2000, 38(15): 2711—2727
- [43] Ogawa M, Momotake A, Arai T. *Tetrahedron Lett.*, 2004, 45(46): 8515—8518
- [44] Choi C, Chae S Y, Kim T H, Kweon J K, Cho C S, Jang M K, Nah J W. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, 99(6): 3520—3527
- [45] Lübbert A, Castelletto V, Hamley I W, Nuhn H, Scholl M, Bourdillon L, Wandrey C, Klok H A. *Langmuir*, 2005, 21(14): 6582—6589
- [46] Leiva A, Quina F H, Aranedo E, Gargallo L, Radic D. *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, 310(1): 136—143
- [47] Tan J J, Li Y X, Liu R G, Kang H L, Wang D Q, Ma L, Liu W Y, Wu M, Huang Y. *Carbohydr. Polym.*, 2010, 81(2): 213—218
- [48] Siddique B, Duhamel J. *Langmuir*, 2011, 27(11): 6639—6650
- [49] Yuan W Z, Li X F, Gu S Y, Cao A M, Ren J. *Polymer*, 2011, 52(3): 658—666
- [50] Qin S H, Geng Y, Discher D E, Yang S. *Adv. Mater.*, 2006, 18(21): 2905—2909
- [51] Motokawa R, Morishita K, Koizumi S, Nakahira T, Annaka M. *Macromolecules*, 2005, 38(13): 5748—5760
- [52] Kotsuchibashi Y, Ebara M, Yamamoto K, Aoyagi T. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 2010, 48(20): 4393—4399
- [53] Xu L, Zhu Z C, Sukhishvili S A. *Langmuir*, 2011, 27(1): 409—415
- [54] Zhao C Z, Wu D X, Lian X M, Zhang Y, Song X H, Zhao H Y. *J. Phys. Chem. B*, 2010, 114(19): 6300—6308
- [55] Ge Z S, Luo S Z, Liu S Y. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 2006, 44(4): 1357—1371
- [56] Zheng Y L, Zhong L, Huang W, Zhou Y F, Yan D Y. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 2010, 48(20): 4428—4438
- [57] Liu X M, Pramoda K P, Yang Y Y, Chow S Y, He C B. *Biomaterials*, 2004, 25(13): 2619—2628
- [58] Bokias G, Staikos G, Iliopoulos I. *Polymer*, 2000, 41(20): 7399—7405
- [59] Fang J, Bian F L, Shen W G. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, 110(6): 3373—3378
- [60] Dai F Y, Wang P F, Wang Y, Tang L, Yang J H, Liu W G, Li H X, Wang G C. *Polymer*, 2008, 49(24): 5322—5328
- [61] Sinaga A, Hatton T A, Tam K C. *J. Phys. Chem. B*, 2008, 112(37): 11542—11550
- [62] Housni A, Zhao Y. *Langmuir*, 2010, 26(15): 12933—12939
- [63] Wu G, Chen S C, Zhan Q, Wang Y Z. *Macromolecules*, 2011, 44(4): 999—1008
- [64] Qu T H, Wang A R, Yuan J F, Gao Q Y. *J. Colloid Interface Sci.*, 2009, 336(2): 865—871
- [65] Pan X Y, Mu M F, Hu B, Yao P, Jiang M. *Biopolymers*, 2006, 81(1): 29—38
- [66] Uchman M, Prochazka K, Stepanek M, Mountrichas G, Pispas S, Spirkova M, Walther A. *Langmuir*, 2008, 24(20): 12017—12025
- [67] Rodríguez H J, Lecommandoux S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127(7): 2026—2027
- [68] General S, Thunemann A F. *Int. J. Pharm.*, 2001, 230(1/2): 11—24
- [69] Kellum M G, Harris C A, McCormick C L, Morgan S E. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 2011, 49(5): 1104—1111
- [70] Zhang D W, Zhang H, Nie J, Yang J. *Polym. Int.*, 2010, 59(7): 967—974
- [71] Lee E S, Oh K T, Kim D, Youn Y S, Bae Y H. *J. Controlled Release*, 2007, 123(1): 19—26
- [72] Sun X Y, Zhou Y F, Yan D Y. *Sci. China, Ser. B*, 2009, 52(10): 1703—1710
- [73] Sarkar B, Lam S, Alexandridis P. *Langmuir*, 2010, 26(13): 10532—10540
- [74] Costa T, de Melo J S S. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 2008, 46(4): 1402—1415
- [75] Rahman M S, Changez M, Min J, Shah P N, Samal S, Lee J S. *Polymer*, 2011, 52(9): 1925—1931
- [76] Wang Y P, Zhang M, Moers C, Chen S, Xu H P, Wang Z Q, Zhang X, Li Z B. *Polymer*, 2009, 50(20): 4821—4828
- [77] Chen C J, Liu G Y, Shi Y T, Zhu C S, Pang S P, Liu X S, Ji J. *Macromol. Rapid Commun.*, 2011, 32(14): 1077—1081
- [78] 江金强( Jiang J Q), 冯艳( Feng Y), 王红梅( Wang H M), 刘

- 晓亚( Liu X Y ), 张胜文( Zhang S W ), 陈明清( Chen M Q ).  
物理化学学报( Chinese Journal of Chemical Physics ), 2008 ,  
24( 11 ): 2089—2095
- [79] Tang J , Fan Y B , Hu J , Liu H L . J. Colloid Interface Sci . ,  
2009 , 331( 1 ): 191—195
- [80] Tovar J D , Claussen R C , Stupp S I . J. Am. Chem. Soc . ,  
2005 , 127( 20 ): 7337—7345
- [81] Förster S , Schmidt M . Adv. Polym. Sci . , 1995 , 120: 51—133
- [82] 吴强( Wu Q ) , 周剑平( Zhou J P ) , 上官勇刚( Shangguan Y  
G ) , 杜淼( Du M ) , 郑强( Zheng Q ) . 高分子材料科学与工程  
( Polymer Materials Science and Engineering ) , 2008 , 24( 7 ):  
16—23
- [83] Sondjaja H R , Hatton T A , Tam K C . Langmuir , 2008 , 24  
( 16 ): 8501—8506
- [84] Szajdzinska-Pietek E , Wolszczak M , Plonka A , Schlick S . J.  
Am. Chem. Soc . , 1998 , 120( 17 ): 4215—4221
- [85] Zhong C R , Luo P Y , Ye Z B , Chen H . Polym. Bull . , 2009 ,  
62( 1 ): 79—89
- [86] Zhong C R , Ye L , Dai H , Huang R H . J. Appl. Polym. Sci . ,  
2007 , 103( 1 ): 277—286
- [87] Nayak R R , Roy S , Dey J . Polymer , 2005 , 46( 26 ): 12401—  
12409
- [88] Lian X M , Zhao F , Li Y , Wang J , Li S , Zhao H Y . Polymer ,  
2012 , 53( 9 ): 1906—1914
- [89] Zapotoczny S , Golonka M , Nowakowska M . Macromol. Rapid  
Commun . , 2005 , 26( 13 ): 1049—1054
- [90] Liu S S , Wang C Y , Liu X X , Tong Z , Ren B Y , Zeng F . Eur.  
Polym. J . , 2006 , 42( 1 ): 161—166
- [91] Jin J K , Sun J Z , Dong Y Q , Xu H P , Yuan W Z , Tang B Z . J.  
Lumin . , 2009 , 129 ( 1 ): 19—23
- [92] Weitzel C R , Everett T A , Higgins D A . Langmuir , 2009 , 25  
( 2 ): 1188—1195
- [93] Tedeschi C , Mohwald H , Kirstein S . J. Am. Chem. Soc . ,  
2001 , 123( 5 ): 954—960
- [94] Nilsson K P R , Inganas O . Macromolecules , 2004 , 37( 24 ):  
9109—9113.
- [95] Pu K Y , Zhan R , Liu B . Chem. Commun . , 2010 , 46( 9 ):  
1470—1472
- [96] Wang X Y , He F , Tang F , Li L D . J. Mater. Chem . , 2012 ,  
22( 30 ): 15303—15308
- [97] Feng X L , An Y X , Yao Z Y , Li C , Shi G Q . ACS Appl.  
Mater. Inter . , 2012 , 4( 2 ): 614—618
- [98] Kombarova S V , Il'ichev Y V . Langmuir , 2004 , 20 ( 15 ):  
6158—6164
- [99] Yang J , He G S , Zhang B , Luo W A , Chen X D , Fu R W ,  
Zhang M Q . eXPRESS Polym. Lett . , 2011 , 5( 9 ): 799-808
- [100] Yang J , Zheng X D , Zhang B , Fu R W , Chen X D ,  
Macromolecules , 2011 , 44: 1026—1033
- [101] Luo W A , Chen Y J , Chen X D , Liao Z F , Mai K C , Zhang M  
Q . Macromolecules , 2008 , 41: 3912—3918
- [102] Luo W A , Liao Z F , Yan J , Li Y B , Chen X D , Mai K C ,  
Zhang M Q . Macromolecules , 2008 , 41: 7513—7518
- [103] Halary J L , Ubrich J M , Monnerie L , Yang H , Stein R S .  
Polym. Commun . , 1985 , 26: 73—76