

· 专 论 ·

## 不同拓扑结构高分子链在拉伸流场下如何穿过柱状纳米小孔？\*

李连伟<sup>1</sup> 金帆<sup>2</sup> 何卫东<sup>3</sup> 吴奇<sup>1,4</sup> \*\*

(<sup>1</sup>中国科学技术大学 合肥微尺度物质科学国家实验室(筹) 化学物理系 合肥 230026)

(<sup>2</sup>中国科学技术大学 合肥微尺度物质科学国家实验室(筹) 合肥 230026)

(<sup>3</sup>中国科学技术大学 中国科学院软物质化学重点实验室 高分子科学与工程系 合肥 230026)

(<sup>4</sup>香港中文大学化学系 香港)

**摘 要** 在流场剪切下发生形变的高分子穿过比自身尺寸还小的纳米孔的现象被称为高分子的超滤. 阐明该现象是高分子物理研究中的一个重要课题, 它的研究与许多其它领域相关, 如高分子研究中常用的体积排除色谱, 石油开采用的高分子助剂, DNA、mRNA 和蛋白链的跨膜传输. 然而, 因缺乏合适的理想高分子样品及纳米孔中超滤流场的不确定性, 直到 21 世纪初人们仍未系统在实验上对高分子的超滤行为进行本质探究. 为揭示其物理本质及验证相关理论, 近十年来我们课题组合成了一系列具有不同拓扑结构的模型高分子, 解决了在纳米孔道中形成理想拉伸流场等一系列技术难题, 成功开展了对高分子链在柱状纳米小孔中超滤行为的系统研究. 本文回顾了高分子链穿过纳米小孔的经典理论, 并综述了我们所取得的研究成果, 即 (1) 首次成功观测到了线形高分子链穿越柱状纳米小孔的“coil-to-stretch”转变行为, 并发现过孔临界流量的确与高分子链长无关, 但与小孔直径相关, 与 de Gennes 经典理论的预测不相符; (2) 结合实验观测结果, 建立了不同拓扑结构高分子链穿过柱状纳米小孔的统一理论描述; (3) 通过高分子模型样品, 系统在实验上研究了过孔临界流量与高分子链拓扑结构、小孔结构之间的关系; (4) 根据实验研究结果和新发展的理论描述, 成功实现了不同拓扑结构高分子链混合物的分离以及高分子聚集结构之间的快速转变.

**关键词** 超滤, 柱状小孔, 拓扑结构, 过孔临界流量, 分离, 结构转变

### 注 释

$A$ : Free energy (自由能)

$b$ : Monomer size (单体尺寸)

$D$ : Pore diameter (小孔直径)

$E_c$ : Confinement energy (限制能)

$E_h$ : Hydrodynamic energy (流体力学能)

$F$ : Restoring force (回复力)

$f$ : Arm number of star chain (星形链的臂数)

$f_c$ : Confinement force (限制力)

$f_h$ : Hydrodynamic force (流体力学力)

$L_e$ : Effective shearing length (有效剪切长度)

$l_b$ : Subchain length (支化子链链长)

$L$ : Confined length of polymer chain in a nanotube (纳米孔道中高分子链的受限长度)

$M_b$ : Molar mass of the whole chain inside blob (链珠内部所有链节的摩尔质量)

$M_0$ : Molar mass of each chain segment inside blob (链珠内部每个链节的摩尔质量)

$N$ : Degree of polymerization (聚合度)

$N_t$ : Degree of polymerization of the whole chain (整链聚合度)

$N_b$ : Degree of polymerization of the subchain (支化子链聚合度)

$p$ : Osmotic pressure (渗透压)

\* 2013-11-01 收稿, 2013-11-08 修稿.

\*\* 通讯联系人, E-mail: chiuw@cuhk.edu.hk

- $q$ : Microscopic flow rate (微观流量)
- $q_c$ : Microscopic critical flow rate (微观临界流量)
- $Q_c$ : Macroscopic critical flow rate (宏观临界流量)
- $R$ : Radius of gyration of polymer chain in good solvent (高分子链在良溶剂中的旋转半径)
- $R_0$ : Radius of gyration of polymer chain in  $\theta$  solvent (高分子链在  $\theta$  溶剂中的旋转半径)
- $r$ : End to end distance (末端距)
- $S$ : Shearing rate (剪切速率)
- $V$ : Pervaded volume (扩张体积)
- $v$ : Shearing velocity (剪切速度)
- $\xi$ : Blob size (链珠尺寸)
- $\alpha$ : Flory exponent of the whole chain (整链的 Flory 指数)
- $\beta$ : Flory exponent of the subchain (支化子链的 Flory 指数)
- $g_\xi$ : Monomer number inside blob (链珠中单体数目)
- $\tau_z$ : Slowest relaxation time in Zimm model (Zimm 模型下最慢松弛时间)

## 1 引言

高分子链在比其自身尺寸还小的纳米孔中的迁移被称为高分子的超滤现象,而阐明该现象是高分子物理研究中的一个重要基础课题<sup>[1-8]</sup>. 这源于高分子的超滤行为与许多物理化学过程相关,如蛋白质在细胞膜内外的迁移<sup>[9]</sup>,遗传物质 DNA 及 mRNA 在细胞核内外的运输<sup>[10,11]</sup>,以及高分子物理中排除体积色谱分离高分子链<sup>[12-16]</sup>等过程. 因此,深入理解高分子链的超滤行为既有重大的学术价值,也有迫切的现实意义.

正因如此,高分子链穿过纳米小孔的相关研究在过去 50 年里受到了广泛的关注,也取得了许多成果<sup>[1-8,17-30]</sup>. 自 1965 年以来, Peterlin<sup>[8]</sup>、Casassa<sup>[2]</sup>、de Gennes<sup>[3,7]</sup>、Pincus<sup>[4]</sup>、Daoudi 和 Brochard<sup>[5]</sup> 等将电中性线形柔性高分子链在流场驱动下穿越柱状小孔的超滤行为作为最简单的模型体系进行了广泛的研究. 1966 年, Peterlin<sup>[8]</sup> 首

先指出高分子链在拉伸流场下超滤会存在一临界应变速率,其对应的过孔流量称为过孔临界流量 (critical flow rate,  $q_c$ ),此流量下,高分子链可通过流场的强力剪切发生形变,从而穿过比其自身尺寸还小的纳米孔. 稍后, de Gennes<sup>[3]</sup> 详细计算了上述的物理现象,并称这一临界转变为“蜷曲-伸展”转变 (“coil-to-stretch” transition),同时指出此转变属于一级相变. 值得关注的是, de Gennes<sup>[3]</sup> 和 Pincus<sup>[4]</sup> 通过计算确认线形链穿越纳米孔所需的临界流量 ( $q_{c,linear}$ ) 与高分子的链长和小孔直径均无关. 随后的理论研究拓展到计算各种拓扑结构高分子链 (主要为线形链) 的超滤行为<sup>[1,6-7,17-26]</sup>. 总体来说,相关的理论研究进展远远超前于实验研究<sup>[18,27-30]</sup>,造成了许多重要的理论计算结果在实验上没能得到明确的验证,如: (1) 线形高分子链的超滤行为是否确为一级相变? (2) 高分子的链尺寸、拓扑结构、以及纳米小孔的形状和大小又如何影响过孔临界流量?

然而,想在实验上定量地研究高分子链在纳米孔中的超滤行为是一项极具挑战的工作,这是因为高分子的超滤行为强烈地受到如过孔驱动力、高分子链结构参数以及小孔结构等诸多因素的影响. 驱动力可简单分为流场力和电场力;高分子链结构参数包含链的尺寸、刚柔性、拓扑结构以及带电情况;小孔结构涉及小孔尺寸与形状. 此外,小孔内壁与高分子链间是否存在相互作用也是重要的影响因素. 特别地,如何制备具有不同拓扑结构的高分子模型样品以及如何在纳米小孔中获得理想的拉伸流场是制约高分子超滤实验研究的两大难题.

另一方面,其它支化拓扑结构,如星型、梳型、超支化、树枝状等高分子在现代高分子科学研究中受到的重视程度并不亚于线形链,但过去对于高分子链超滤行为的研究大多局限于线形链,只有极少数的理论工作涉及支化结构高分子链<sup>[6,19]</sup>,而相关实验研究却仍未见报道. 需要强调的是,解决如何分离尺寸相近、但拓扑结构不同的高分子混合物不仅是高分子物理领域的一个基础问题,也将为高分子科学家的实际科研工作提供很大帮助. 如,在合成多嵌段<sup>[31-33]</sup>、超支化<sup>[34-36]</sup>、梳型<sup>[37-39]</sup>、星型<sup>[40-42]</sup>,及环型聚合物<sup>[43-50]</sup>等过程中,都必须面对目标产物与原料、副产物分离的难题;然而,混合物中的多种高分子链往往具有相近的分子量或链尺寸,这意味着采用常规的体积

排除色谱法、或者沉淀分级法是难以将目标产物分离的. 因此, 深入理解高分子的临界过孔流量与链拓扑结构间的关系也许可以提供指导, 使得利用高分子链的拓扑结构、而并非链尺寸或分子量的差异进行超滤分离高分子混合物成为可能.

近十年来, 为深入探究高分子链在纳米孔道中的超滤行为, 我们课题组合成了一系列具有不同拓扑结构的模型高分子, 并利用特殊双层结构柱状纳米小孔产生的理想拉伸流场, 成功地开展了高分子链超滤行为的实验研究, 并发展了相关理论. 本文首先回顾高分子链穿过纳米小孔的经典理论并分析其与实验观测结果存在差异的根源, 接着详细讨论我们所取得的实验成果和相关理论, 包括: (1) 最新发展的关于具有不同拓扑结构高分子链穿过柱状纳米小孔的统一理论描述; (2) 基于实验研究的高分子链拓扑结构、分子参数, 以及纳米小孔的尺寸、形状与高分子过孔临界流量间的定量关系; (3) 超滤技术在高分子链混合物的分离及高分子聚集结构间的快速转变方面的成功应用. 最后, 总结全文并做出展望.

## 2 高分子链穿过纳米小孔: 经典理论的回顾

### 2.1 自由和受限状态下高分子单链的自由能

电中性高分子链在流场剪切下穿过纳米小孔的行为实质上是一个动态的过程, 这一过程中链构象会逐渐受限, 自由能也会逐渐升高, 中性高分子链只有通过流场的有效剪切做功才能经历由自由到受限状态的转变; 然而, 想要在理论和实验上清楚地分析这一动态过程中链尺寸和能量的演变并不容易. 相比而言, 高分子链在完全自由和完全受限状态下的静态平均尺寸和能量的计算却相对容易. 因此, 利用 Flory 平均场理论, 首先讨论高分子链在完全自由和受限状态下的自由能.

#### 2.1.1 自由状态下高分子单链的自由能

根据高分子单链平均场理论<sup>[54]</sup>, 线形单链的自由能可拆分为构象熵和单体单元间相互作用的贡献, 见公式(1), 其中右边第一项( $R^2/R_0^2$ )是在忽略单体间相互作用下由单体连接性对高分子链整体构象熵产生的贡献, 第二项( $b^3 N^2/V$ )只考虑  $N$  个自由单体被束缚在体积  $V$  内的相互作用对自由能贡献:

$$A/k_B T \approx \frac{R^2}{R_0^2} + \frac{b^3}{V} N^2 \quad (1)$$

这里的  $R_0$  和  $R$  分别代表  $\theta$  条件和良溶剂条件下高分子链的尺寸,  $V$  代表高分子链在良溶剂条件下的占有体积  $V \sim R^3$ ;  $b$  和  $N$  如前所述代表单体的尺寸和聚合度.

良溶剂条件下, 式(1)中的两项有不同的  $R$  依赖性, 则自由能  $A$  必然出现一个极小值. 因此, 式(1)两边对  $R$  求微分后并使其等于 0, 便可得到良溶剂条件下尺寸  $R$  的表达式:

$$R \sim (R_0^2 N^2 b^3)^{1/5} \quad (2)$$

事实上, 具有任意拓扑结构的高分子链都是由线形子链连接而成, 而每条子链的自由能都可拆分为链构象熵和单体间相互作用的贡献, 故根据标度理论, 可将公式(2)推广用于描述具有任意拓扑结构高分子链在良溶剂中的自由能, 只需要将不同拓扑结构高分子链在  $\theta$  条件下的  $R_0$  代入即可. 考虑到线形链<sup>[54]</sup>、星形链<sup>[54]</sup>和超支化链<sup>[55-57]</sup>在  $\theta$  条件下的尺寸  $R_0$  分别为:

$$R_0 \sim N^{1/2} b \quad (3a)$$

$$R_0 \sim N^{1/2} b \frac{3f-2}{6f^2} \quad (3b)$$

$$R_0 \sim N_i^{1/4} N_b^{1/4} b \quad (3c)$$

这里,  $f$  代表星形链的臂数;  $N_i$  和  $N_b$  分别代表超支化链的整链和支化子链聚合度. 将式(3a)~(3c)带入式(2), 便可得到在良溶剂中, 各种拓扑结构高分子链尺寸  $R$  的表达式:

$$R \sim N^{3/5} b \quad (4a)$$

$$R \sim N^{3/5} b \frac{(3f-2)^{2/5}}{6^{2/5} f^{4/5}} \quad (4b)$$

$$R \sim N_i^{1/2} N_b^{1/10} b \quad (4c)$$

#### 2.1.2 受限状态下高分子单链的自由能

类似地, 还可计算出一条受限于柱状孔中高分子链的尺寸. 假设高分子链在孔道内被压缩为直径为  $D$ 、长为  $L$  的圆柱体, 则公式(1)可改写为:

$$A/k_B T = \frac{L^2}{R_0^2} + \frac{b^3}{LD^2} N^2 \quad (5)$$

对上式求极值便可计算出受限高分子链在孔道中的长度  $L$ :

$$L \sim \left( \frac{R_0 b^3 N^2}{D^2} \right)^{1/3} \quad (6)$$

式(6)表明, 对于具有任意拓扑结构的受限高分子链, 其受限于纳米小孔中的长度  $L$  只由链的初始聚合度  $N$  和无扰状态下的尺寸  $R_0$  决定. 联立式(4)和(6), 还可得到通式:

$$\frac{L}{D} \sim \left(\frac{R}{D}\right)^{5/3} \quad (7)$$

即,高分子链在受限状态下的长度只由其在良溶剂中自由状态下的尺寸  $R$  和小孔直径决定. 接下来,结合高分子链在自由和受限状态下自由能和链尺寸的推导结果,着重介绍 de Gennes 关于不同拓扑结构高分子链穿过柱状小孔的经典理论.

## 2.2 de Gennes 基于能量平衡发展的高分子链过孔的经典理论

Flory 的平均场理论虽可较为精确地给出受限前后高分子链的尺寸,但对自由能的估算却与真实值偏差较大<sup>[54]</sup>. 因此,de Gennes 运用更为合适的链珠(blob)模型对受限高分子链的自由能进行了计算,并推导了其过孔临界流量. 自由状态下高分子线形单链的渗透压为  $\sim k_B T/V$ ; 当单链受限小孔中时,高分子链被压缩,渗透压将显著增大,这时的高分子链可以被看作是一串链珠连接而成的项链,如图 1 所示,每个链珠的渗透压为  $\sim k_B T/\xi^3$ , 这里  $\xi$  代表每个链珠的尺寸,并且可表示为:  $\xi = g_\xi^\alpha b$ , 这里的  $\alpha$  是 Flory 标度指数,  $g_\xi$  是链珠中单体数目.

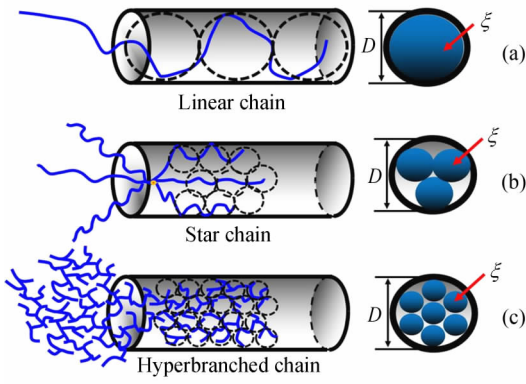


Fig. 1 Schematic of confined blobs of polymer chains with different topologies inside a cylindrical pore

受限状态下,每个链珠产生的渗透压为  $p \sim k_B T/\xi^3$ , 所以由孔内壁压迫产生的限制力为  $f_c \sim p\xi^2 = k_B T/\xi$ , 因而受限自由能可由其渗透压计算  $E_c = pV$  和  $E_c \sim k_B T^{[17]}$ . 另一方面,每个链珠受到的流体力学剪切力( $f_h$ )与其受到的剪切速度( $v$ )和有效剪切长度( $L_c$ )有关,并可以表示为  $f_h = 3\pi\eta v L_c$ , 这里的  $v = q/\xi^2$ ,  $L_c = \xi$ ,  $q$  为穿过每个小孔的微观流量(microscopic flow rate). 因此,若受限于纳米孔道中的高分子单链长为  $l$ , 其链珠数目为  $n_{\text{blob}}$ , 那么所有链珠的受限自由能之和( $E_{c,t}$ )可

表示为:

$$E_{c,t} = k_B T \times n_{\text{blob}} = \frac{k_B T l D^2}{\xi^3} \quad (8)$$

所有链珠的流体力学能之和,即流体力学力对高分子链所做功之和( $E_{h,t}$ )可表示为:

$$E_{h,t} = \int_0^l dx f_h(x) = \frac{1}{2} l f_h(l) = \frac{3\pi\eta q \xi l^2}{2D^2} \quad (9)$$

因此,高分子链进入小孔过程中的能垒( $E_{\text{tot}}$ )可以表示为<sup>[7,58]</sup>:

$$E_{\text{tot}} = E_{c,t} - E_{h,t} = \frac{k_B T l D^2}{\xi^3} - \frac{3\pi\eta q \xi l^2}{2D^2} \quad (10)$$

式(10)两边对长度  $l$  求导微分,便可求得最大能垒条件下高分子链的进孔深度( $l^*$ ):

$$l^* = \frac{2k_B T D^2}{3\pi\eta q \xi} \quad (11)$$

高分子链在进入小孔的过程中,其所受的流体力学能  $E_{h,t}$  将逐渐克服限制能  $E_{c,t}$ , 因此当  $l = l^*$  时,  $E_{\text{tot}}$  应接近  $k_B T$  数量级, 这时的高分子链才能通过热运动克服能垒  $\sim k_B T$ , 从而进入小孔. 将式(11)代入式(10)中,且令  $E_{\text{tot}} \sim k_B T$ , 便可推导出高分子链过孔的微观临界流量表达式:

$$q_c = \frac{k_B T}{3\pi\eta} \left(\frac{D}{\xi}\right)^4 \quad (12)$$

式(12)即为 de Gennes 所推导出的对与任意拓扑结构高分子链均适用的过孔临界流量表达式. 分别代入各种拓扑结构高分子链链珠尺寸  $\xi$  的表达式,便可计算得到线形链、星形链以及超支化链的临界流量表达式:

$$q_{c,\text{linear}} = \frac{k_B T}{3\pi\eta} \quad (13)$$

$$q_{c,\text{star}} = \frac{k_B T}{3\pi\eta} \left(\frac{f}{2}\right)^2 \quad (14a)$$

$$q_{c,\text{star}} = \frac{k_B T}{3\pi\eta} f \left(\frac{D}{N_b}\right)^{2/3} \quad (14b)$$

$$q_{c,\text{branch}} = \frac{k_B T}{3\pi\eta} \left(\frac{N_t}{N_b}\right)^{1/2} \quad (15a)$$

$$q_{c,\text{branch}} = \frac{k_B T}{3\pi\eta} \left(\frac{b}{D}\right)^{4/3} N_t^{2/3} N_b^{2/15} \quad (15b)$$

这里,  $f$  代表星形链的总臂数, 而  $N_b$  和  $N_t$  分别代表超支化链的整链和支化子链聚合度. de Gennes 基于能量观点推导出的关于线形链、星形链和超支化链穿过纳米小孔的临界流量表明:(1) 线形链的过孔临界流量只依赖于溶剂黏度和绝对温度, 并不受高分子链长和孔径大小的影响;(2) 星形

链过孔可以分为对称和非对称模式,对称模式下的过孔临界流量与臂数的 2 次方成正比,而非对称模式下的临界流量不仅正比于臂数,还与孔径和聚合度之比的  $2/3$  次方成正比,即  $q_c \sim (D/N)^{2/3}$ ; (3) 超支化链过孔临界流量既依赖于孔径尺寸,也依赖于整链和支化子链聚合度。

## 2.3 剪切流场下高分子链的“coil-to-stretch”转变

### 2.3.1 剪切流场下的高分子链

在讨论过高分子链处于自由和受限状态下的静态平均尺寸和自由能后,我们将更为深入地探讨高分子链动态过孔过程中的外加剪切流场对高分子链过孔行为的影响. 高分子链能够穿越尺寸远小于其自身尺寸的纳米小孔,其根本原因在于高分子链在流场剪切下会发生形变,形变过程中沿剪切方向上的链尺寸增加,而沿垂直方向上的链尺寸减小,整条链会经历从球形到椭球形的转变. 当垂直方向上的链尺寸减小至与孔径相当时,高分子链便可穿越小孔。

当外加剪切速率 ( $S$ ) 较小时,高分子链的松弛回复速率跟得上外加剪切速率的变化,所以高分子链的扭曲形变量应与外加剪切速率成正比<sup>[51]</sup>,这种情况下,  $S < \tau_z^{-1}$ ,  $\tau_z$  是高分子链在 Zimm 模式下的最慢松弛时间<sup>[52]</sup>. 简单应用高分子链弹簧模型,便可得到流场剪切下高分子链的回复力 ( $F$ ) 与弹簧的伸长量,即高分子链的末端距 ( $r$ ) 间的定量关系<sup>[53]</sup>:

$$F = Kr \quad (16)$$

式(16)中,  $K$  代表弹簧的弹性系数。

然而,当剪切速率  $S$  逐渐大于高分子链松弛速率时 ( $S > \tau_z^{-1}$ ),一些新的效应会逐渐显现: (1) 基于简单的弹簧模型推导出的  $F$ 、 $S$  和  $r$  三者间的线性关系不再成立; (2) 链的逐渐伸展会使弹簧的弹性系数由初始的常量而逐渐随  $S$  的增大而增大,并且在全伸展状态下 ( $r = Nb$ ,  $N$  和  $b$  为链的聚合度和单体长度,  $Nb$  为全伸展条件下的末端距),  $K$  和  $F$  会趋向无穷大; (3) 链的逐渐伸展会使得更多的内部单体暴露在流场的有效剪切下,同时伴随着单体间平均距离的增加以及单体间流体力学相互作用的减弱。

因此,在弱剪切与强剪切的两个区间,除高分子链构象存在差别,增加单位剪切速率引起的高分子链相关物理量 ( $X$ ) 的变化值也不同,即  $dX/dS_{\text{高剪切速率}} \neq dX/dS_{\text{低剪切速率}}$ , 这里的  $X$  可以为  $F$ 、 $K$

或者  $r/(Nb)$ , 而  $r/(Nb)$  代表高分子链的伸长比. 高分子链构象随剪切速率增加由无规线团到伸展态的转变过程,即称为高分子链的“coil to stretch”转变,整个转变过程的急剧程度强烈地受外加剪切流场分布的影响. de Gennes 早在 1974 年就处于理想横向速度梯度 (transverse gradient) 和纵向速度梯度 (longitudinal gradient) 流场中的高分子线形柔性链的“蜷曲-伸展”转变进行了理论研究<sup>[3]</sup>. 结果表明,在横向梯度场中 (图 2(a)), 线形高分子链的末端距  $r$  随着剪切速率的增大逐渐增大,所以其经历的“蜷曲-伸展”转变是连续过程,称为二阶转变;而在纵向速度梯度流场 (图 2(b)) 中的转变是突变过程,故称为一级相变. 超滤实验中,在小孔入口处产生的理想拉伸流场正是最为典型的一类纵向速度梯度流场,因此在下一小节中,我们将简单探讨理想拉伸流场下高分子链的“蜷曲-伸展”转变呈现一级相变特性的原因。

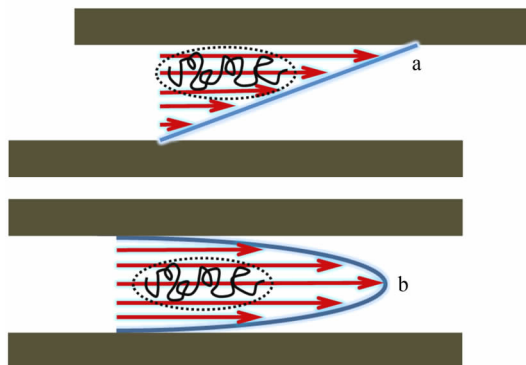


Fig. 2 Schematic illustration of a polymer chain sheared by typical (a) transverse gradient and (b) longitudinal gradient flow fields

### 2.3.2 理想拉伸流场下高分子链的“蜷曲-伸展”转变

图 3 展示了 de Gennes 推导的拉伸流场下高分子线形链伸长比  $r/(Nb)$  与势能 ( $U_r$ )、以及所需剪切速率 ( $S$ ) 间的函数关系图. 可以看到,高分子链由无规线团到伸展构象转变的过程中,其所需的剪切速率  $S$  呈先增大、再减小、最后再增大的过程. 这表明在特定的剪切速率区间 ( $S_{\min} < S < S_{\max}$ ), 某一特定的剪切速率同时对对应着高分子链的 3 种具有不同伸长比的链构象状态,分别为线团态、伸展态和亚稳态;并且从能量曲线可以看到,线团态和伸展态下的高分子链同时具有最低的势能,这意味着这两个状态存在的概率是相等

的. 因此, 在  $S = S^*$  的速率下, 高分子链是有可能通过热运动克服亚稳态的能垒, 从而直接由无规线团态突变为伸展态, 这也就解释了理想拉伸场下高分子链的“蜷曲-伸展”转变是一级相变的根源, 这一转变直到最近才由我们小组第一次成功观测到<sup>[60, 61]</sup>.

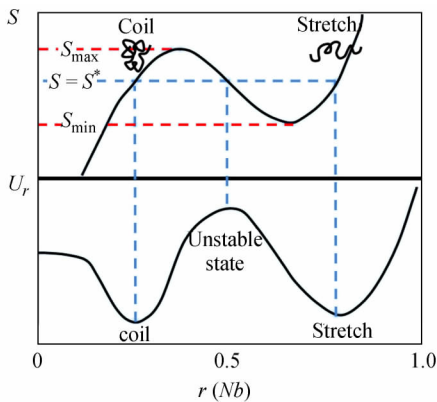


Fig. 3 Extension ratio ( $r/(Nb)$ ) dependence of shear rate ( $S$ ) and chain potential ( $U_r$ ) for a linear polymer chain in a “longitudinal gradient”

### 3 我们关于不同拓扑结构高分子链穿过柱状小孔的统一理论描述及实验观测结果

#### 3.1 理论预测与实验结果的不一致

de Gennes 虽然预测了高分子链在拉伸流场中的“蜷曲-伸展”一级相变现象, 并从能量角度详细推导了不同拓扑结构高分子链穿过小孔的临界流量与链结构参数间的定量关系, 但相关实验进展却远远滞后于理论研究; 直到 21 世纪初, 高分子科学家仍未成功观测到 de Gennes 预言的“蜷曲-伸展”一级相变<sup>[18, 22, 27-30]</sup>. 在这里, 我们首先要提及 Anderson 等关于电中性线形高分子过孔实验观测方面的突出贡献<sup>[28-30]</sup>. Anderson 等系统地研究了聚苯乙烯链在四氯化碳/甲醇混合溶剂中的超滤行为, 并得到了高分子链过孔临界流量与链长无关的实验结果, 部分验证了 de Gennes 的预言, 然而观测到的转变仍非突变, 与理论预测不一致.

此外, 由于模型高分子样品的缺乏, de Gennes 理论预测的其它支化拓扑结构高分子(星形和超支化链)的超滤行为还从未在实验上得到验证. 对于星形链, 我们需要制备臂数不同但臂长相同、臂长不同但臂数相同的两组样品; 对于超支

化链, 则需要制备支化子链聚合度不同但整链聚合度相同、整链聚合度不同但支化子链聚合度相同的两组样品来验证相关理论, 这在高分子合成上是颇具挑战的工作.

直到最近, 利用具有特殊双层结构的纳米小孔产生的理想拉伸流场, 我们第一次成功观测到了线形柔性链在超滤过程中的“蜷曲-伸展”一级相变现象. 线形链超滤的一级相变现象的成功观测也为进一步探索各种拓扑结构高分子链在理想拉伸流场下的超滤行为奠定了基础. 在克服了合成方面的难题后, 我们成功制备出一系列星形和超支化聚合物模型样品, 并通过我们建立的超滤实验方法, 系统地研究了高分子链结构参数(尺寸、分子量和构象)、小孔结构参数以及过孔方式对高分子链超滤行为的影响, 并将超滤技术应用于高分子混合物的分离与高分子聚集结构的相互转变.

然而, 我们实验观测的结果却在诸多方面与 de Gennes 的理论预测不符, 包括: (1) 线形链的临界流量虽与链长无关, 但却随孔径的增大而减小, 并且临界流量观测值较 de Gennes 的预测值小 10 ~ 100 倍; (2) 星形链的过孔临界流量与臂长无关, 但却与臂数  $f$  的 1 次方成正比; (3) 超支化链的临界流量虽如预测的那样, 与支化子链和整链聚合度呈标度关系, 但标度指数却与理论值相差较大. 除此之外, 我们还发现 (1) 高分子链的过孔临界流量具有链构象依赖性; (2) 高分子链的过孔方式会极大地影响临界流量, 直接验证了我们对于双层结构超滤膜屏蔽流场间相互作用的猜想. 基于这些与 de Gennes 理论预测不一致的实验证据, 我们再次仔细回顾 de Gennes 的经典理论, 发现其中一个不恰当的假设; 并且, 避开繁琐的能量计算, 我们仅从简单的流体力学和限制力平衡的角度出发, 发展出简明阐述不同拓扑结构高分子链穿过柱状小孔的统一理论描述. 下一小节中, 我们将首先介绍这一统一理论描述, 并指出 de Gennes 在其理论推导中的不当假设; 接着, 还将系统讨论我们小组近几年关于模型线形链、星形链以及超支化链超滤实验的观测结果, 并与我们统一理论描述的预测结果作比较.

#### 3.2 我们基于力的平衡发展的高分子链过孔的统一理论描述

这一小节中, 我们从简单的流体力学与限制力平衡<sup>[59]</sup>, 而非能量平衡的角度, 推导出高分子链的过孔临界流量. 前面提到, 每个受限链珠受

到的流体力学力可以表示为:  $f_h = 3\pi\eta u L_c$ , 这里  $u$  代表剪切流速,  $u = q/D^2$ ,  $L_c$  代表一个链珠在流场方向的有效剪切长度,  $L_c = \xi$ ; 而限制力  $f_c$  可以表示为  $f_c = k_B T/x$ . 理论上, 在纳米孔道中高分子链所受的这两种对抗力会达到平衡状态, 故应有  $f_h = f_c$ . 事实上, 这一等式对于非线性拓扑结构高分子链也是成立的, 但受限链珠的尺寸不再等于小孔直径, 而是一个横截面上所有链珠的面积之和 ( $\pi x^2 n_x/4$ ) 与小孔的横截面积 ( $\pi D^2/4$ ) 相等, 如图 4 所示. 因此, 对于线形链、星形链和超支化链, 我们只需根据简单的恒等关系:  $f_h = f_c$ , 便可避开 de Gennes 等<sup>[3,6,7]</sup> 之前推导高分子链过孔临界流量所涉及到的繁琐的能量计算, 建立起具有不同拓扑结构高分子链穿过柱状小孔的统一理论描述<sup>[59]</sup>, 即:

$$q_c = \frac{k_B T}{3\pi\eta} \left( \frac{D}{\xi} \right)^2 \quad (17)$$

式(17)清楚地表明, 只需找到受限纳米小孔中链珠的尺寸  $x$ , 便可计算出不同拓扑结构高分子链的过孔临界流量  $q_c$ . 值得注意的是, 式(17)中  $q_c \sim (D/x)^2$ , 与之前 de Gennes 推导的式(12)中  $q_c \sim (D/x)^4$  标度指数相差 2 次方, 这是由于 de Gennes 在推导过程中误将一个横截面积上链珠所需克服的能垒表示为 1 个链珠的  $\sim k_B T$ , 而事实上应为所有链珠之和的能垒, 即  $\sim k_B T n_{\text{blob}} = (D/x)^2 k_B T$ , 这刚好解释了标度指数相差 2 次方的根源. 基于此, 代入各种拓扑结构高分子链链珠的表达式, 便可推导出线形链、星形链以及超支化链的过孔临界流量表达式, 如式(18)~(20)所示. 对于一条受限的线形链:  $\xi_{\text{linear}} = D$ ; 对于星形链,  $\xi_{\text{star}} = [2/(f + |f - 2f_{\text{in}}|)]^{1/2} D$ , 这里  $f$  和  $f_{\text{in}}$  分别代表总臂数和沿着流场方向首先插入小孔的臂数; 对于超支化链,  $\xi_{\text{branch}} = (D/b)^{\alpha'} N_t^{\beta'} N_b^{\gamma'}$ , 其中  $b$  是单体单元的尺寸,  $N_t$  和  $N_b$  分别代表整条链和支化子链的单体的数目, 指数  $\alpha'$ 、 $\beta'$  和  $\gamma'$  都依赖于链尺寸与  $N_t$  或  $N_b$  之间的 Flory 标度指数.

$$q_{c,\text{linear}} = \frac{k_B T}{3\pi\eta} \quad (18)$$

$$\frac{q_{c,\text{star}}}{q_{c,\text{linear}}} = \frac{f + |f - 2f_{\text{in}}|}{2} \quad (19)$$

$$\frac{q_{c,\text{branch}}}{q_{c,\text{linear}}} = \left( \frac{b}{D} \right)^{\frac{2(3-5\alpha)}{3(3\alpha-1)}} N_t^{\gamma} N_b^{\varphi} \quad (20)$$

这里:

$$\gamma = \frac{\alpha}{3(3\alpha-1)} \text{ and } \varphi = \frac{6\beta-\alpha}{3(3\alpha-1)} \quad (21)$$

式(21)中的  $\alpha$  和  $\beta$  为受限孔道中链珠内部链段的尺寸-分子量标度指数, 即  $R = bN_t^{\alpha} N_b^{\beta}$  ( $N_t$  和  $N_b$  分别代表链珠中整条链及支化子链所包含的单体数). 对于线形结构,  $\alpha = 3/5, \beta = 0$ ; 对于超支化结构,  $\alpha = 1/2, \beta = 1/10$ . 因此,  $q_{c,\text{branch}}$  可以进一步表示为:

$$\frac{q_{c,\text{branch}}}{q_{c,\text{linear}}} = \left( \frac{b}{D} \right)^{\frac{2}{3}} N_{t,\text{Kuhn}}^{\frac{1}{3}} N_{b,\text{Kuhn}}^{\frac{1}{15}} \quad (\text{弱限制}) \quad (22a)$$

$$\frac{q_{c,\text{branch}}}{q_{c,\text{linear}}} = \left( \frac{N_{t,\text{Kuhn}}}{N_{b,\text{Kuhn}}} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (\text{强限制}) \quad (22b)$$

对于线形链,  $\xi_{\text{linear}} = D$ , 式(18)表明线形链的过孔临界流量与分子链长和小孔尺寸均无关. 对于星形链, 式(19)表明  $\xi_{\text{star}}$  受到星形链的总臂数  $f$  以及沿流场方向首先进入小孔的臂数  $f_{\text{in}}$  的影响; 当  $f_{\text{in}} > f_{\text{out}}$  时, 需考虑多大的拉伸力才能将  $f_{\text{in}}$  条臂拽入小孔, 这时孔道内的一个横截面上会同时出现  $f_{\text{in}}$  条高分子子链(臂), 每一条子链在截面的占有尺寸为  $\xi_{\text{star}}$ , 且由面积守恒有:  $D^2 = \xi_{\text{star}}^2 f_{\text{in}}$ , 有  $q_c/q_{c,\text{linear}} = f_{\text{in}}$ . 以此类推, 当  $f_{\text{in}} < f_{\text{out}}$ , 只需考虑如何将背向流速方向的  $f_{\text{out}}$  条臂拽入小孔, 即  $D^2 = \xi_{\text{star}}^2 f_{\text{out}}$ , 所以  $q_c/q_{c,\text{linear}} = f_{\text{out}}$ . 对于超支化链,  $\xi_{\text{branch}}$  受到小孔直径  $D$ 、整链以及支化子链聚合度 ( $N_t$  和  $N_b$ ) 等诸多因素的影响, 即  $\xi_{\text{branch}} = (gD^2 L/N_t)^{1/3}$ ,  $g$  为链珠中单体的数目; 并且根据支化子链尺寸 ( $l_b$ ) 与  $\xi_{\text{branch}}$  的相对大小, 又可细分为强限制 ( $l_b \gg \xi_{\text{branch}}, \xi = bg^{3/5}, \alpha = 3/5, \beta = 0$ ) 与弱限制 ( $l_b \ll \xi_{\text{branch}}, \xi = bg^{1/2} N_b^{1/10}, \alpha = 1/2, \beta = 1/10$ ) 两种情况, 分别对应于受限链珠内部为线形与超支化结构两种情况. 若令式(22a)和(22b)相等, 还可导出强弱限制条件的临界转变孔径  $D^*$ :

$$D^* = aN_t^{\frac{1}{8}} N_b^{\frac{19}{40}} \quad (23)$$

显然,  $D^*$  仅微弱地依赖于整链聚合度  $N_t$ , 而强烈地依赖于支化子链聚合度  $N_b$ <sup>[59]</sup>.

综上所述, 只需考虑纳米孔道内每个受限链珠所受流体力学和限制力的平衡, 便可略过复杂的能量计算, 建立起具有不同拓扑结构高分子链过孔的统一理论描述, 即  $q_c/q_{c,\text{linear}} = (D/\xi)^2$ , 图 4 以图示的方式总结了这一统一描述. 令人满意的是, 我们提出的统一描述很好地解释了我们

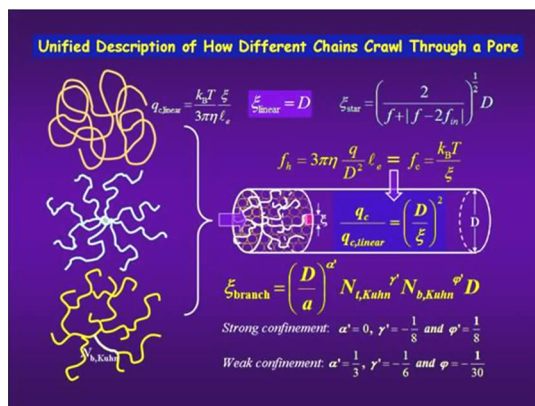


Fig. 4 Schematic of chains with different topologies confined inside a cylindrical pore and variation of blob size ( $\xi$ ) with chain topology (Reproduced with permission<sup>[59]</sup>)

关于线形链<sup>[60, 61]</sup>、星形链<sup>[62]</sup>及超支化链<sup>[63]</sup>的超滤实验结果;同时,基于第一性原理的相关理论计算也佐证了我们理论推导的正确性<sup>[64, 65]</sup>.

### 3.3 特殊双层结构超滤膜、实验装置及检测手段

在进一步详细展开关于线形链、星形链以及超支化链超滤实验结果的讨论之前,先简单介绍一下实验中用到的特殊结构超滤膜、实验装置及检测手段,因为这些是我们顺利开展高分子链过孔实验研究的基础保障.超滤膜(Whatman 公司 Anotop 10)的结构示意图和表征结果如图 5 所示,其具有特殊的双层结构:A 层厚  $59 \mu\text{m}$ ,由直径  $200 \text{ nm}$  的大孔构成;B 层厚  $1 \mu\text{m}$ ,由直径  $20 \text{ nm}$  的小孔构成.大孔面与小孔面的孔密度分别由

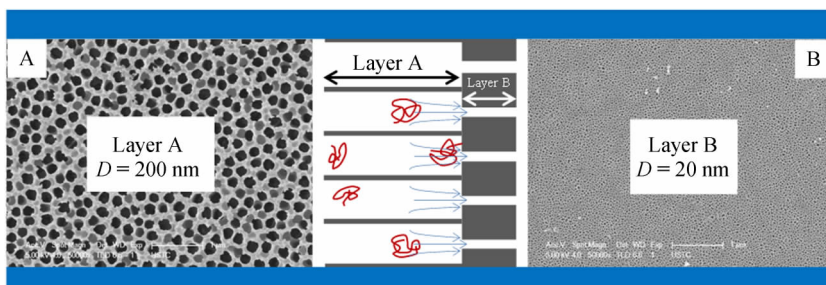


Fig. 5 Schematic of the structure of ultrafiltration membrane (Whatman, Anotop10) with a special double-layer structure (The insets show the SEM images of layers A and B.)

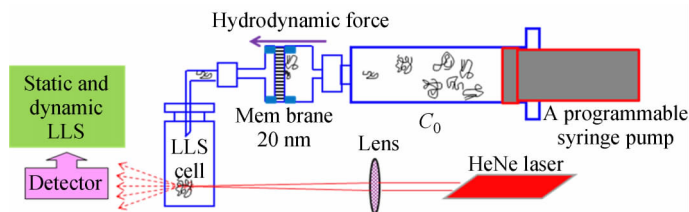


Fig. 6 Schematic of the ultrafiltration experimental setup

扫描电镜和溶剂压降测试法测得,结果表明 1 个大孔平均套有  $1 \sim 2$  个小孔.这种大孔套小孔的特殊双层结构理论上屏蔽了不同小孔入口处拉伸流场间的相互干扰,使得实验上可以更为真实地研究单根高分子链穿过单个柱状小孔的基础问题.

超滤实验装置如图 6 所示.高分子溶液首先装入  $10 \text{ mL}$  的高气密性注射器中,注入速率由精密的链式推动泵控制.注射器前部装有夹具,此夹具的阴阳两面间夹有超滤膜.连接夹具与注射器之前,首先需将夹具中的空腔填满实验待用的高分子溶液,以防气泡的存在,这样也能保证膜的完全润湿.之后,逐渐提高注入速率,观察待研究的

高分子链穿过纳米小孔的保留浓度与注入速率(过孔流量)间的关系.整个实验在能精确控温的恒温箱中进行,高分子链的过孔保留浓度由激光光散射仪检测.

实验中,为精确检测长链高分子的过孔保留浓度,我们加入了一些尺寸较小、能自由通过纳米小孔的线形短链作为内标.长链高分子和短链内标的质量浓度( $c_L$ 和 $c_S$ )应根据它们的摩尔质量小心选定,以保证两者在小角度( $12^\circ$ )的散射平均光强相近( $\langle I_L \rangle / \langle I_S \rangle \sim 1.5$ ),即 $\langle I_L \rangle / \langle I_S \rangle = C_L M_L / C_S M_S \sim 1.5$ ,这里的 $M_L$ 和 $M_S$ 分别代表待测长链与内标短链的重均摩尔质量.此外,通过动态光散射测得的光强-时间自相关函



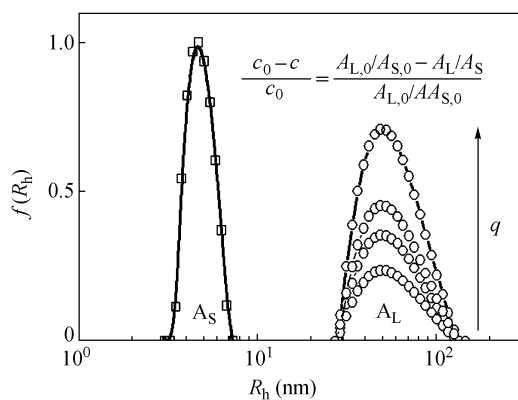


Fig. 7 Schematic of LLS characterization of the retention concentrations of polymer chains in ultrafiltration experiments

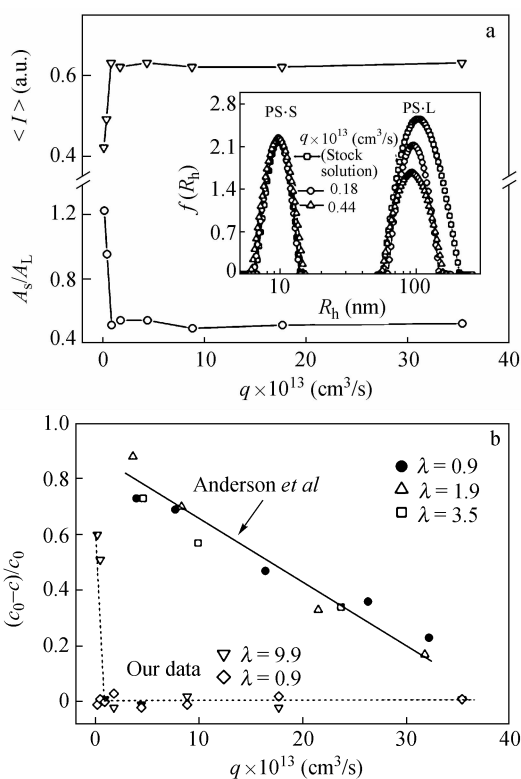


Fig. 8 (a) Microscopic flow rate ( $q$ ) dependence of averaged scattered light intensity ( $\langle I \rangle$ ) and area ratio of the two peaks ( $A_S/A_L$ ) in line-width distribution  $G(\Gamma)$  (The inset shows the flow rate ( $q$ ) dependence of hydrodynamic radius distribution ( $f(R_h)$ ), where  $q$  is higher than the critical flow rate of linear chain  $q_{c,linear} = 4.4 \times 10^{-14}$  mL/s); and (b) Microscopic flow rate ( $q$ ) dependence of relative retention concentration  $[(c_0 - c)/c]$  ( $\lambda$  represents the radius ratio of the chain and pore. For comparison, we also summarize and plot some results from Anderson *et al.*<sup>[28]</sup>. Reproduced with permission<sup>[61]</sup>)

强权重正比于流体力学半径分布图中的峰面积 ( $A$ ) 的权重<sup>[66]</sup>, 即  $C_L M_L / C_S M_S = A_L / A_S$ . 由于内标链可以自由地通过纳米小孔, 所以  $A_L / A_S$  之比在外加流量达到过孔临界流量附近会迅速增加, 如图 7 所示. 实验中, 需记录不同流量下的长链高分子的相对保留浓度  $[(c_0 - c)/c_0]$  来确定其过孔临界流量, 其中  $c_0$  和  $c$  分别代表待测长链在过孔前后的绝对浓度.

### 3.4 线形链穿过纳米小孔: 链长与链构象的影响

我们实验上的“超滤之旅”起航于对线形柔性聚苯乙烯链在良溶剂甲苯中过孔行为的研究<sup>[61]</sup>. 实验中, 我们不仅成功观测到了线形柔性链在超滤过程中的“蜷曲-伸展”一级相变现象, 还系统地研究了线形链过孔临界流量与链长和链构象的依赖关系.

实验中, 所用聚苯乙烯长链 (PS-L,  $M_w = 6.9 \times 10^6$  g/mol,  $\langle R_h \rangle = 100$  nm) 和内标短链 (PS-S,  $M_w = 3.5 \times 10^4$  g/mol,  $\langle R_h \rangle = 9.0$  nm) 需小心选取它们的浓度, 以保证两者的散射平均光强相近. 超滤实验结果如图 8 (a) 所示, 随着流量逐渐降至某一临界值 ( $q_{c,linear} \sim 4.4 \times 10^{-14}$  mL/s), 长链聚苯乙烯链突跃式地被纳米小孔截留, 反映在迅速上升的  $A_S/A_L$  之比和快速下降的总散射光强  $\langle I \rangle$ . 将  $A_S/A_L$  转换为对应的相对保留浓度  $[(c_0 - c)/c_0]$ , 就可以更为定量地研究聚苯乙烯长链过孔前后的浓度变化. 如图 8 (b) 所示, 在  $q_{c,linear}$  附近, 长链聚苯乙烯的保留浓度由 0 突变至 0.6, 与 Anderson 等<sup>[28]</sup> 观测到的渐变的实验结果不同. 近几年, 采用逐渐升高注射速率的方式, 我们已经可以完整地观测到聚苯乙烯链在  $q_{c,linear}$  附近由其保留浓度 0 突变至 1.0 的完全截留现象, 这表明升速过程相比降速过程对于观测高分子链过孔的突变行为更加有利.

然而, 虽成功观测到了线形链的“蜷曲-伸展”一级相变, 我们仍不了解高分子链的尺寸和构象如何影响其过孔行为. 因此, 我们继续对不同链长的聚苯乙烯在其  $\theta$  溶剂环己烷 ( $T_\theta = 34.5$  °C) 中的超滤行为进行了研究<sup>[60]</sup>. 结果表明, 高分子链的过孔临界流量虽如理论预测的那样并不依赖于链长, 但却强烈受到链构象的调控. 如图 9 所示, 对于链长相差近 3 倍的聚苯乙烯链, 其过孔临界流量  $q_{c,linear}$  几乎为一恒定值, 与理论预测一致<sup>[3, 4]</sup>. 溶液温度对过孔临界流量影响的研究结

数, 并利用 Stokes-Einstein 方程, 可知高分子链光

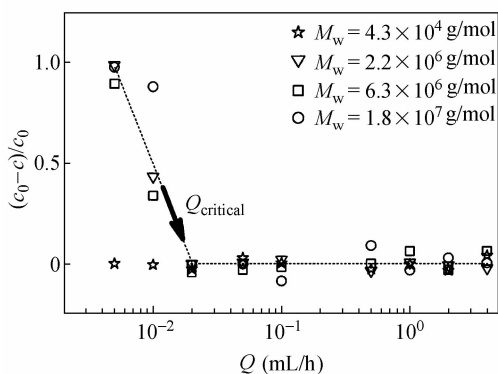


Fig. 9 Macroscopic flow rate ( $Q$ ) dependence of retention concentration  $[(c - c_0)/c_0]$  of PS chains with different molar masses in cyclohexane at  $T = 34.5\text{ }^\circ\text{C}$  and the pore diameter  $D = 20\text{ nm}$  (Reproduced with permission<sup>[60]</sup>)

果表明(图 10),随着温度由 30 上升至 43  $^\circ\text{C}$ ,  $q_{c, \text{linear}}$  先减小再增大,在  $\sim 36.5\text{ }^\circ\text{C}$  达到极小值,整体依赖关系呈二次函数. 这表明过于伸展或塌缩的高分子链构象都需要较大的流体力学力才能将高分子链拽入小孔. 这是因为随温度的上升,高分子链构象逐渐伸展,但过于伸展的链构象会使得高分子链需要克服更强的熵弹力,而过于塌缩的链构象则需克服更强的链段-链段相互作用,所以流体力学拉伸力在这两种情况下都会增加. 值得注意的是,这一现象在星形链的过孔实验中同样被观测到了,如图 11 所示.

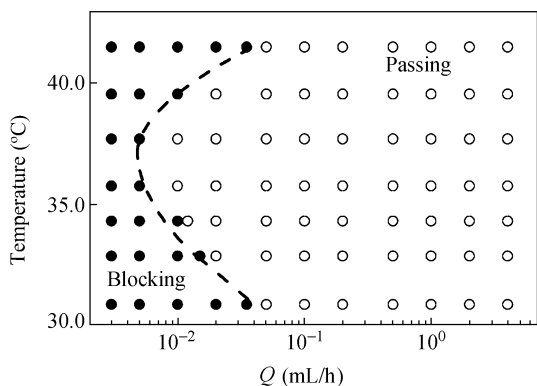


Fig. 10 Phase diagram of passing or blocking of long PS chains in cyclohexane through small pores (20 nm) at different temperatures (Reproduced with permission<sup>[60]</sup>)

另一值得关注的结果是,不论在甲苯或是环己烷中,  $q_{c, \text{linear}}$  实验观测值都远小于理论预测值  $k_B T / 3\pi\eta$ , 这可能是每个受限链珠被看作是一个溶剂分子不可逾渗的实心小球这一不正确的假设所导致的. 考虑到每个链珠受到的限制力  $f_c =$

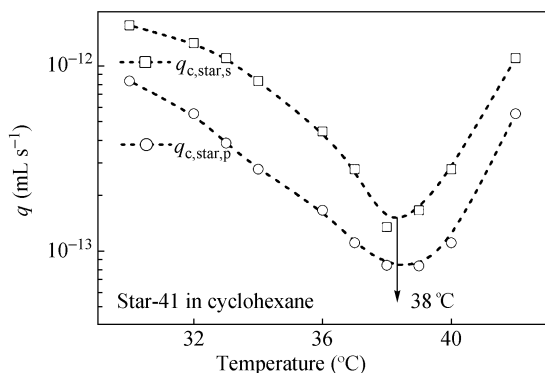


Fig. 11 Solution temperature dependence of  $q_{c, \text{star}, s}$  and  $q_{c, \text{star}, p}$  of star chains with 41 arms in cyclohexane (Reproduced with permission<sup>[62]</sup>)

$k_B T / \xi$ , 而其受到的流体力学力  $f_h = 3\pi\eta(q/D^2)L_e$  ( $L_e$  代表一个链珠在流场方向的有效剪切长度), 由  $f_c = f_h$  便可推导出临界流速表达式:

$$q_{c, \text{linear}} = \frac{k_B T}{3\pi\eta} \left( \frac{D}{\xi L_e} \right) \quad (24)$$

前述推导中,假定  $L_e = \xi = D$ , 进而推导出  $q_{c, \text{linear}} \sim (D/\xi)^2$ . 然而受限链珠实际上并非一个不可穿流逾渗的实心硬球,其内部仍包含了许多溶剂分子可逾渗、且处于溶胀状态的聚苯乙烯链段,这意味着每个链珠沿流场方向的有效剪切长度应远远大于链珠的尺寸  $\xi$ , 因而真实的  $L_e$  应等于链珠内部所有受到剪切作用的链段长度的总和,即  $L_e = nl$ ,  $n$  和  $l$  分别代表链珠内链节的数目以及每个链节的长度. 同时,  $n = M_b/M_0$ ,  $M_b$  和  $M_0$  分别代表链珠内部链节的总摩尔质量以及每个链节的摩尔质量,并考虑到链珠内部链节的尺寸-质量标度律  $\xi = kM_b^\alpha$ , 所以有  $L_e = nl = lM_b/M_0 = (l/M_0)(\xi/k)^{1/\alpha}$ , 其中  $\alpha$  和  $k$  分别代表 Flory 标度指数及指前因子. 由此,式(24)可以改写为<sup>[60]</sup>:

$$q_c = \frac{k_B T}{3\pi\eta} \frac{M_0}{l} \left( \frac{D}{\xi} \right)^2 k^{1/\alpha} D^{1-1/\alpha} \quad (25)$$

代入相关参数进行计算,便可求得 34.5  $^\circ\text{C}$  下线形链过孔的理论宏观临界流量:  $Q_{c, \text{linear}} = 1.72 \times 10^{-2}\text{ mL/h}$ , 与图 10 中的实验值仅相差 1 倍,这就定量地解释了实验与理论预测间差异的根源. 修正后的式(25)不仅能定量地解释高分子链过孔临界流量的实验观测值,还可用于预测临界流量与小孔尺寸间的依赖关系,即  $q_c \sim D^{1-1/\alpha}$ , 我们将在后续部分详细讨论小孔尺寸对临界流量的影响.

### 3.5 星形链穿过纳米小孔:臂长与臂数的影响

考察过线形链后,继续对具有最简单支化拓扑结构的星形链的超滤行为进行了研究<sup>[62]</sup>. 为了回答一条理想星形链的臂长( $L$ )与臂数( $f$ )是如何影响其过孔行为的,我们采用高真空阴离子技术,通过二乙烯基苯偶合聚苯乙烯烯线形前体链,合成了一系列臂长相同但臂数不同、或臂数相同但臂长不同的模型星形高分子. 其分子参数表征结果总结在表 1 中,这里,Star- $f$  表示星形链是由  $f$  条线形臂构成的.

**Table 1** Molecular parameters of star polystyrene chains

Polymer	$M_{w,arm}$ (g/mol)	$M_{w,star}$ (g/mol)	$M_w/M_n$	$\langle R_h \rangle$ (nm)	$f$
Star-41	$2.1 \times 10^5$	$8.6 \times 10^6$	1.20	61	41.1
Star-6A	$1.3 \times 10^5$	$7.5 \times 10^5$	1.20	28	6.1
Star-6B	$2.1 \times 10^5$	$1.3 \times 10^6$	1.20	41	6.1
Star-6C	$3.5 \times 10^5$	$2.1 \times 10^6$	1.12	56	6.0
Star-3	$2.1 \times 10^5$	$6.3 \times 10^5$	1.08	32	3.0
Linear chain	$5.9 \times 10^5$	$5.9 \times 10^5$	1.01	22	2.0

研究结果清楚地表明,星形链的过孔临界流量与臂长无关(图 12(a)),但与臂数的 1 次方成正比(图 12(b)),与我们统一理论描述的预测结果一致. 图 12(a) 给出了臂数相同( $f = 6$ ),但臂长不同的 Star-6 星形聚苯乙烯链的相对保留浓度曲线. 可以看到,Star-6 星形链的过孔转变相比于线形链虽有所加宽<sup>[60, 61]</sup>,但其过孔行为几乎不受臂长的影响,与 de Gennes 和 Brochard-Wyart 关于星形链非对称模式下过孔的理论推导结果不一致<sup>[7]</sup>. 图 12(b) 给出了臂长相同但臂数不同的 Star- $f$  星形聚苯乙烯链的相对保留浓度曲线. 可以看到,转变区间随着臂数的增加而逐渐加宽,且过孔临界流量也随之增大.

如前所述,星形链过孔模式可以分为对称和非对称模式:对称模式下,沿着( $f_{in}$ )和背向( $f_{out}$ )流速方向进入小孔的臂数相等,即  $f_{in} = f_{out}$ ;非对称模式下  $f_{in} \neq f_{out}$ . 依据式(19),对称过孔模式下高分子链需要克服的限制能垒最低,其相应的  $q_{c,star}$  最小. 因此,高分子链采取这种方式过孔的几率也最大,所以我们可以合理假定实验测定的临界流量最为接近对称模式下的临界流量. 考虑到  $q_{c,star}$  转变区较宽,故将相对保留浓度下降至 50% 时的流量( $q_{c,star,50\%}$ ) 定义为实验上的过孔临界流量. 图 13 表明,臂长相同、但臂数不同的星形链的实验观测值  $q_{c,star}$  与臂数的依赖指数是 0.95,与 de Gennes 推算的理论值 2.0 偏差较大,却恰好与

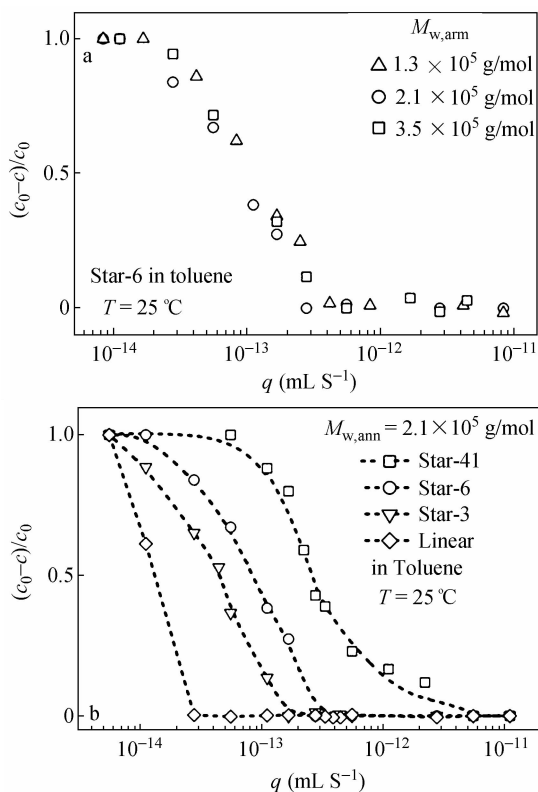


Fig. 12 (a) Flow rate ( $q$ ) dependence of relative retention concentration  $[(c_0 - c)/c_0]$  of star chains with six arms ( $f = 6$ ) but different arm lengths in toluene; and (b) Flow rate ( $q$ ) dependence of relative retention  $[(c_0 - c)/c_0]$  of star chains with different arm numbers ( $f$ ) but an identical arm length ( $M_{w, arm} = 2.1 \times 10^5$  g/mol) in toluene (Reproduced with permission<sup>[62]</sup>)

我们提出的统一描述预测值 1.0(式(19))吻合. 此外,Star-3 和 Star-6 的实验观测值在拟合曲线上方,而 Star-41 在曲线下方,这可能是源于能垒较高的非对称过孔模式随着臂数的增加受到越来越

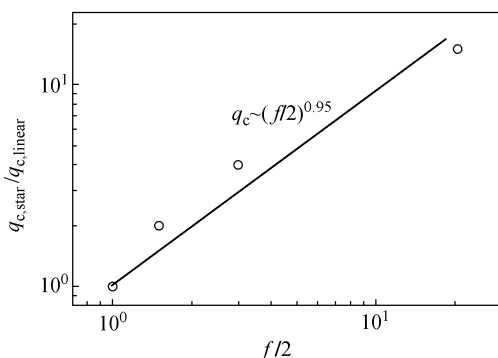


Fig. 13 Arm number ( $f/2$ ) dependence of normalized critical flow rate of star chains ( $q_{c,star}/q_{c,star}$ )  
The solid line represents the theoretical curve.

强的抑制,从而使得实验观测值  $q_{c,star,50\%}$  更加接近对称模式下的过孔临界流量.

### 3.6 超支化链穿过纳米小孔:整链与支化子链聚合度的影响

相比于线形和星形结构,无规超支化结构更为复杂,但仅有极少的理论研究报道了超支化链的超滤过孔行为<sup>[1,6,7]</sup>,而相关实验至今仍未见报道,这主要是缺乏支化子链长可控的超支化聚合物模型样品所造成的.最近,我们课题组通过精心设计的跷跷板型(seesaw-type)大分子单体,结合原子转移自由基聚合(atom transfer radical polymerization, ATRP)、“click”化学和沉淀分级法,制备得到了一系列支化子链聚合度( $N_b$ )相等但整链聚合度( $N_t$ )不同、或者整链聚合度相等,但支化子链聚合度不同的长链超支化聚苯乙烯模型样品,并对其分子结构参数进行了详细地表征和讨论<sup>[68,69]</sup>.借助这些模型样品,我们才有了了解超支化链是如何穿过柱状纳米小孔的可能性.

图 14(a)给出了超支化链在甲苯中的  $\langle R_g \rangle$  和  $\langle R_h \rangle$  对支化子链聚合度  $N_b$  和总体聚合度  $N_t$  的依赖关系,这里的 PSt-73k 代表超支化链是由摩尔质量为 73 kg/mol 的大分子单体合成的.对于等支化子链链长度的超支化高分子,理论上  $\langle R \rangle \sim N_t^\alpha N_b^\beta (\alpha = 0.50, \beta = 0.10)$ <sup>[57,71]</sup>.实验上,对于  $\langle R_g \rangle$ ,  $\alpha = 0.46$  和  $\beta = 0.11$ ; 对于  $\langle R_h \rangle$ ,  $\alpha = 0.48$  和  $\beta = 0.09$ ,与理论预测值惊人的接近,证明了所合成的窄分布超支化链结构的规整性.进一步,我们还测定了这些窄分布超支化链的特性黏数( $[\eta]$ ),结果如图 14(b)所示.当聚苯乙烯链的  $[\eta]$  由支化子链分子量( $M_{w,s}^{0.31}$ )归一化后,所有样品的实验测定值落在了同一条直线上,首次定量揭示了  $[\eta]$  与  $M_{w,s}$  和  $M_{w,t}$  之间的标度关系:

$$[\eta] = K_\eta M_{w,t}^\nu M_{w,s}^u \quad (26)$$

其中,  $\nu = 0.39 + 0.01$ ,  $u = 0.31 + 0.01$ ,  $K_\eta = 2.26 \times 10^{-5}$  L/g,这表明超支化聚苯乙烯链也服从 Mark-Houwink-Sakurada (MHS) 方程,即它们与线形链类似,是自相似分形物.此外,我们也从基于部分渗透模型的模拟上论证了超支化链的自相似性,细节可参见我们超支化聚苯乙烯链的尺寸、特性黏数标度律的相关工作<sup>[70]</sup>.

在研究清楚了模型超支化链的自相似行为后,我们紧接着开展了这些模型样品的超滤实验研究.类似线形链和星形链的处理方式,我们将得

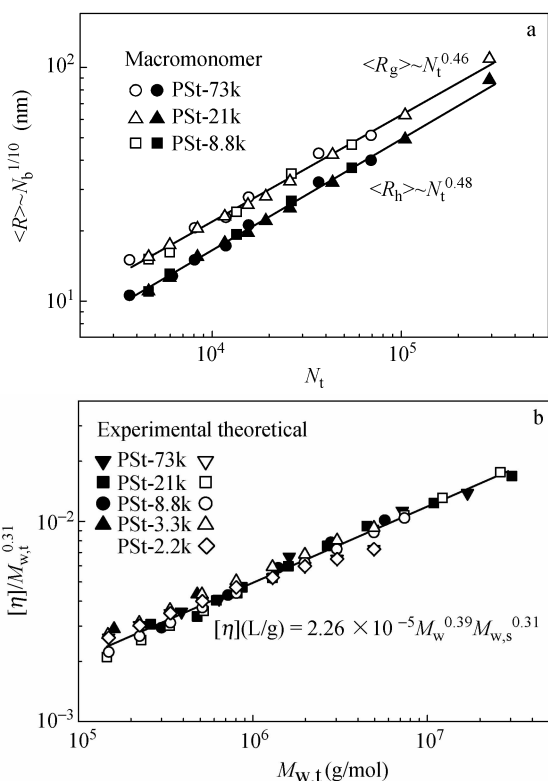


Fig. 14 (a) Overall degrees of polymerization ( $N_t$ ) dependence of normalized average radius of gyration  $\langle R_g \rangle$  and average hydrodynamic radius  $\langle R_h \rangle$  of hyperbranched polystyrene chains with different uniform subchain lengths in toluene at  $T = 25$  °C; and (b) Overall weight-average molar mass ( $M_w$ ) dependence of intrinsic viscosity ( $[\eta]$ ) of hyperbranched polystyrenes with different subchain lengths in toluene at  $T = 25$  °C (Reproduced with permission<sup>[70]</sup>) Theoretical results were calculated using our partially permeable sphere model with a density profile accurately calculated from Monte Carlo simulation.

到的超支化链过孔保留浓度曲线中  $[(c_0 - c)/c_0]$  下降至 50% 时的流量定义为临界流量 ( $q_{c,branch,50\%}$ ),如图 15 所示,并将其与支化子链聚合度  $N_b$  和整链聚合度  $N_t$  的依赖关系总结于图 16 中.

结果表明,理想超支化链的过孔临界流量会随着整链聚合度  $N_t$  的增大而显著增大,但却随支化子链聚合度  $N_b$  的增大而减小,并且与  $N_t$  和  $N_b$  呈现标度关系,  $q_{c,branch,50\%} \sim N_t^\gamma N_b^\varphi$ , 其中  $\gamma = 1.0 + 0.1$ ,  $\varphi = -0.4 + 0.1$ ,与我们统一理论描述(式(20))预测的标度律有所不同.并且,整个过孔转变区间也较之线形链的增宽,这主要是由于对于某一给定的整链聚合度  $N_t$ ,支化子链链间的不同连接方式会赋予超支化链不同的链构筑,

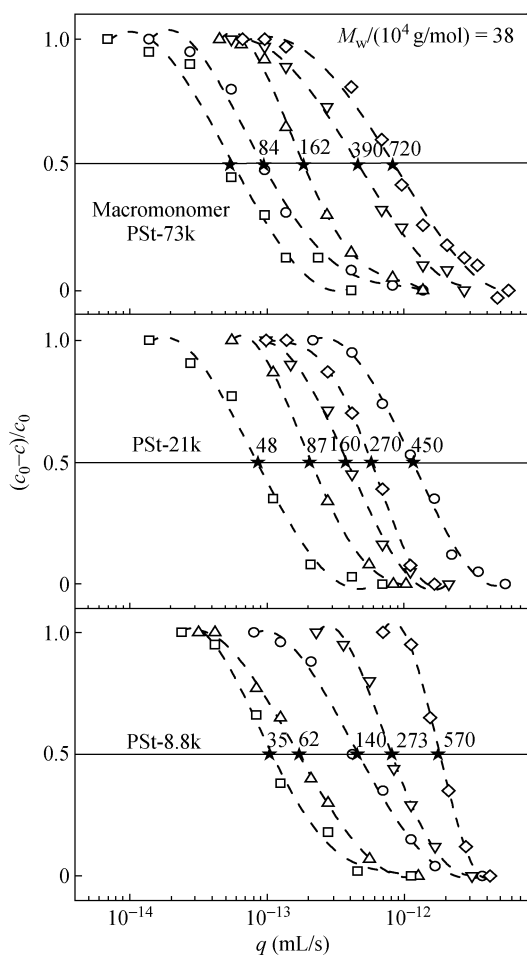


Fig. 15 Flow rate ( $q$ ) dependence of relative retention  $[(c_0 - c)/c_0]$  of hyperbranched polystyrene chains made of different macromonomers in toluene at  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$  (Symbol “\*” marks  $q_{c,branch,50\%}$ ) (Reproduced with permission<sup>[63]</sup>)

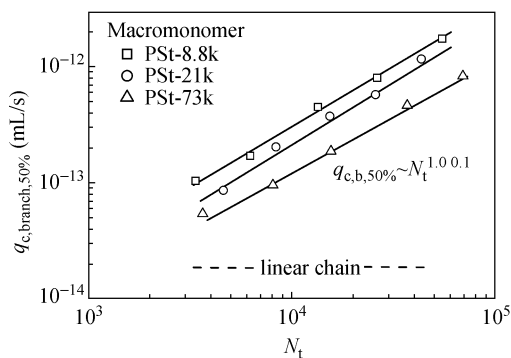


Fig. 16 Overall polymerization degree ( $N_t$ ) dependence of critical flow rate ( $q_{c,branch,50\%}$ ) of hyperbranched chains made of different seesaw-type macromonomers (*i. e.*, subchain lengths) in toluene at  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$  (Reproduced with permission<sup>[63]</sup>)

力,即不同的  $q_{c,branch}$ ,使得转变区间变宽.

在前面的理论部分,我们提到了超支化链受限于纳米孔道中可以分为强弱限制两种情况,分别对应于受限链珠内部链节构筑为线形和超支化结构.若使得式(22a)与(22b)相等,便可得到强弱限制之间的临界转变孔径( $D^*$ ),即  $D^* = bN_t^{1/8} N_b^{19/40}$ .若定量地让  $D^*$  等于小孔直径 20 nm,便可得到强弱限制条件下的相图,如图 17 所示.可以看到,对于由较短大单体 PSt-8.8k 合成的超支化链级分,其超滤行为发生在弱限制区域,而由较长大单体 PSt-73k 合成的超支化链级分却处于强限制区域.此外,大多数超滤实验点距离相图中的分界线并不远.可以想象,处于分界条件附近的这些支化子链上受限链珠中的链构筑既不是理想的线形结构,也非理想的超支化结构,而更有可能是支化程度较低的星形链结构.因此,使用公式(22a)或者(22b)时需要十分谨慎.这定性地解释了实验测定标度指数与理论值不相同的根源.

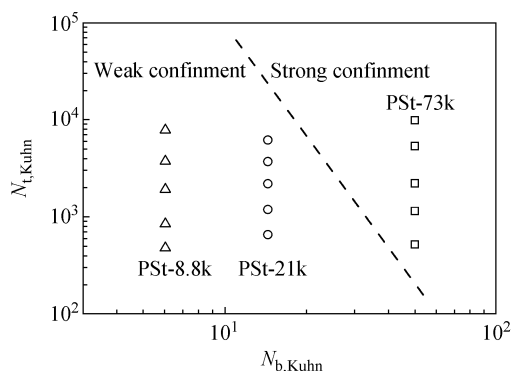


Fig. 17 Calculated “phase” diagram of strong and weak confinements of hyperbranched polystyrene chains in toluene at  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$  (Reproduced with permission<sup>[63]</sup>)

The dash line represents a boundary between two different confinements, where we used  $D^* = 20\text{ nm}$ ,  $a \sim 1.8\text{ nm}$ , and  $N_{b,kuhn} \sim 7N_b$ .

另一方面,式(21)还表明,当  $\alpha$  由 3/5 下降到 1/2 时, $\gamma$  由 1/4 上升至 1/3(图 18).如果将实验得到的  $a = 0.46 + 0.01$  代入公式(21),便可得到  $\gamma = 0.41$ ,这仍较大地偏离实测值  $1.0 + 0.1$ .理论上,对于一定摩尔质量的高分子链,较小的尺寸-质量标度指数意味着更加密实且难以形变的链节堆积方式.因此,测得的较大  $\gamma$  值意味着真实的  $a$  值应该更小,代入  $\gamma$  的实测值,即可算出  $a \sim 3/8$ .该值理论上是符合物理规律的,因为当高分子链穿过纳米小孔时被压缩的链珠中的链节

进而使得这些异构的超支化链拥有不同的形变能

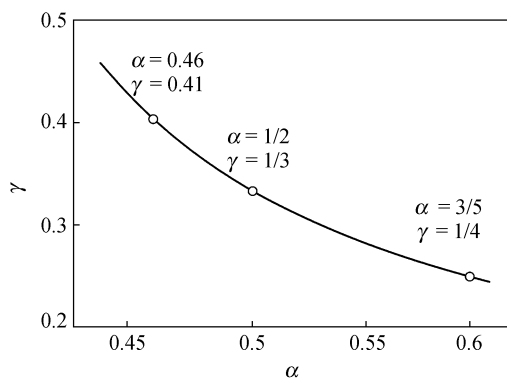


Fig. 18 Scaling exponent  $\alpha$  dependence of  $\gamma$  (Eq. 5)  
(Reproduced with permission<sup>[63]</sup>)

密度实际上有所增加,即链珠内部的  $a$  值应该比非受限状态下更小.对于密度均一的密实小球,在全塌缩状态下  $a = 1/3$ ,仍小于我们计算出的  $3/8$ .另一方面,这种不一致还可以追溯到链珠内部是一个不可被溶剂分子逾渗的小球这一不恰当模型上.

更为重要的是,尽管式(21)表明指数  $j$  同时依赖于  $a$  和  $b$ ,并且当  $a$  由  $3/5$  减小至  $1/2$ ,  $b$  由  $0$  增加到  $1/10$  时,  $j$  会由  $-1/4$  增加到  $1/15$ ,然而对强、弱限制相图的分析已经指出,在实验条件下受限超支化链的链珠中的链节可能不具备规整超支化的拓扑结构,这样一来,从实验结果去讨论指数  $j$  就会没有太大意义.

对于超支化链,我们可以从两个极端情况来简单说明我们的实验结论,1)当支化子链聚合度趋于总体聚合度时(长支化子链)时,超支化链结构会逐渐转变为线形结构,其过孔流量必然降低;2)当支化子链聚合度趋于  $1$ (短支化子链)时,每个结构单元都是一个支化点,超支化链结构会逐渐转变为不可压缩的硬球结构,其过孔流量必然升高.这也就很自然地解释了实验测得的标度关系: $q_{c,branch} \sim N_t^{1.0} N_b^{-0.4}$ .

### 3.7 小孔尺寸及结构对过孔临界流量的影响

前面部分,我们主要讨论了不同拓扑结构高分子链的拓扑结构、分子参数等对其超滤行为的影响,而 de Gennes 的经典理论还预测了过孔临界流量并不依赖于小孔尺寸<sup>[3,4]</sup>,与我们发展的统一理论描述预测结果不一致.式(25)不仅解释了实验观测值远小于理论值的原因,还预测了  $q_{c,linear}$  随着小孔直径  $D$  的增大而减小的依赖关系,即  $q_{c,linear} \sim D^{1-1/\alpha} \sim D^{-1}$  ( $\theta$  条件下  $\alpha \sim 0.5$ ),或  $q_{c,linear} \sim D^{-2/3}$  (无热条件下  $\alpha \sim 0.6$ ).

因此,我们也对此进行了求证.实验结果表明(图19)<sup>[60]</sup>,在  $T = 34.3$  和  $41.6$  °C 的环己烷中,  $q_{c,linear}$  都无一例外地随着小孔直径的增大而显著减小,即  $q_{c,linear,20nm}/q_{c,linear,100nm} \sim 8-10$ ,与式(25)所计算出的  $5$  倍相差并不大,直接验证了我们关于高分子链过孔统一理论描述的正确性.

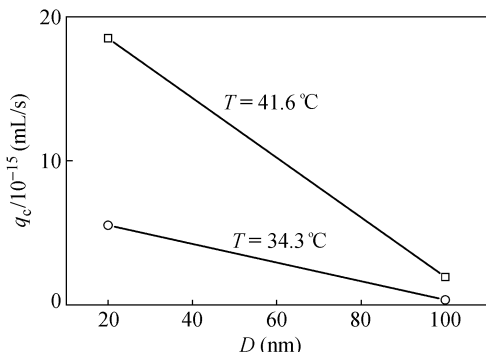


Fig. 19 Pore diameter ( $D$ ) dependence of critical flow rate ( $q_{c,linear}$ ) of linear polystyrene chains in cyclohexane at different temperatures

前面提到,我们将线形链“蜷曲-伸展”转变的成功观测归因于超滤膜的特殊双层结构屏蔽了小孔入口处可能存在的流场间的相互干扰,但事实是否真如我们解释的那样,仍需更为直接的实验证据来证实.图20展示了高分子链在真实的超滤实验中可能经历的两种过孔方式:(1)先穿过  $200$  nm 的大孔层(A层),再穿过  $20$  nm 的小孔层(B层),即我们超滤实验中高分子链经历的过孔方式;(2)先穿过  $20$  nm 的小孔层(B层),再穿过  $200$  nm 的大孔层(A层),这是其它大多数超滤实

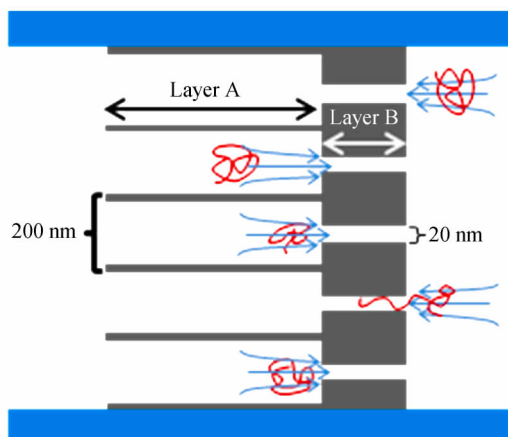


Fig. 20 Schematic of two different translocation approaches of polymer chains through nanopores; translocation from layer A ( $200$  nm) to layer B ( $20$  nm), and translocation from layer B ( $20$  nm) to layer A ( $200$  nm)

验中高分子链经历的过孔方式.若 200 nm 的大孔确有屏蔽流场间相互干扰的作用,那么两种过孔方式定会导导致不同的临界流量,因此我们将两种过孔方式下高分子链的超滤实验结果进行了对比.

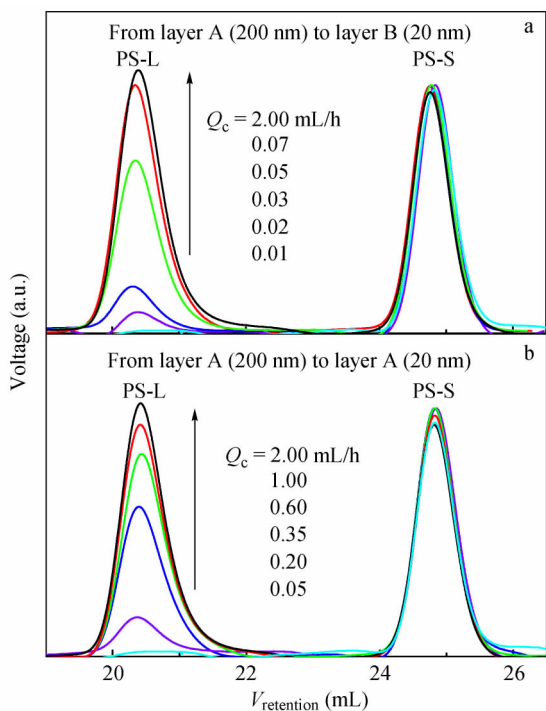


Fig. 21 SEC curves of a mixture solution of PS-L and PS-S chains after passing through 20-nm nanopores under different flow rates with different translocation approaches: (a) from layer A (200 nm) to layer B (20 nm); and (b) from layer B (20 nm) to layer A (200 nm)

图 21 展示了长链聚苯乙烯 (PS-L) 经历不同过孔方式穿越纳米小孔的体积排除色谱图随过孔流量的衍变曲线,计算的保留浓度曲线汇总于图 22 中.结果表明,两种过孔方式下长链聚苯乙烯都能随过孔流量的增加而逐渐通过纳米小孔.然而,首先经历了 200 nm 大孔屏蔽了流场间干扰的过孔方式具有更低的过孔临界流量,而直接通过 20 nm 小孔的方式会显著地增加临界流量,定量而言,  $q_{c,200\text{nm to }20\text{nm}} \sim 10^{-1} q_{c,20\text{nm to }200\text{nm}}$ ;并且,两种过孔方式下的保留浓度曲线在指数坐标下具有明显的相似性.究其本质,流场间的相互干扰引起的过孔临界流量的显著增加极有可能是源于流场间的相互作用产生了较多的涡流场,并消耗了更多的流体力学能,使得沿流场方向的有效剪切力下降,故需要更大的表观流量才能迫使高分子链穿过纳米小孔.

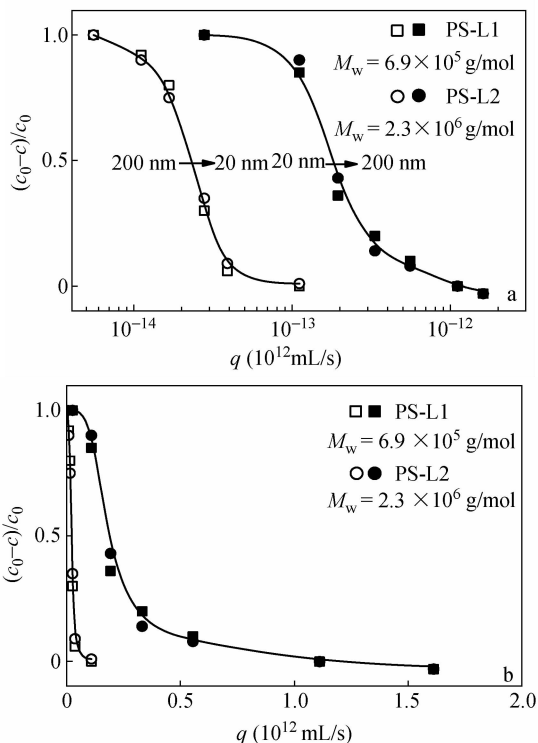


Fig. 22 Flow rate ( $q$ ) dependence of relative retention concentration  $[(c_0 - c)/c_0]$  of PS-L chains in toluene with different translocation approaches (The X-axis is presented in log-scale (a) and linear-scale (b), respectively.)

## 4 超滤技术在高分子相关领域的应用

### 4.1 超滤技术分离高分子链混合物

至此,我们已经系统地讨论了课题组这些年对于具有不同拓扑结构高分子链穿过柱状纳米小孔的理论和实验研究结果.然而,研究各种拓扑结构高分子链超滤行为的最终目的是运用我们所掌握的规律,并通过超滤技术去解决实际科研工作中对高分子链混合物分离、纯化的难题.

因此,我们继续研究了线形链与星形链混合溶液的超滤行为<sup>[72]</sup>.结果表明,不论线形链的流体力学尺寸小于(图 23)或大于(图 24)星形链,其混合溶液中的线形链在较低流量下都将优先通过纳米小孔.这意味着,在通过“graft-onto”策略合成梳型、或通过“arm-first”策略合成星形聚合物后,只需采取逐渐增加过孔流量的方法将粗产物进行多次超滤分离,便可将溶液中残余未反应的线形前体链除去.这时,具有合适小孔直径的超滤膜需要小心选取以便达到较好的分离效果.

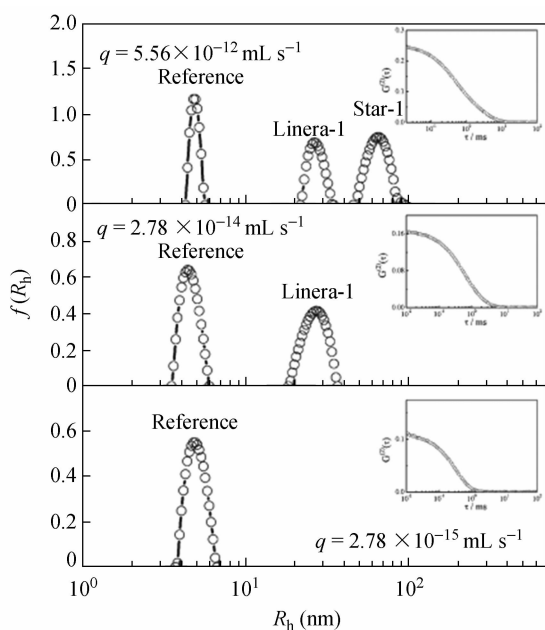


Fig. 23 Hydrodynamic radius distribution of a mixture of reference, linear, and star-41 chains in toluene after the solution being extruded through nanopores under different flow rates. Insets are corresponding time autocorrelation functions. (Reproduced with permission<sup>[72]</sup>)

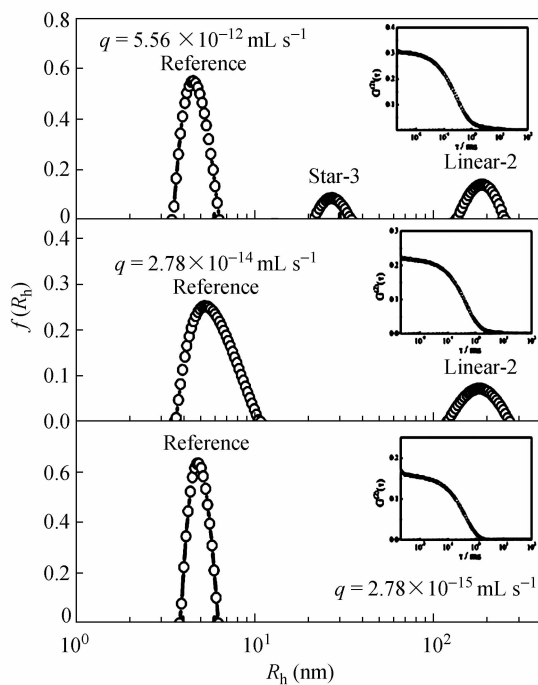


Fig. 24 Hydrodynamic radius distribution of a mixture of reference, linear-2, and star-3 chains in toluene after the solution being extruded through nanopores under different flow rates. Insets are corresponding time autocorrelation functions. (Reproduced with permission<sup>[72]</sup>)

图 25 和 26 展示了支化密度不同但尺寸接近的超支化链混合溶液的超滤分离结果<sup>[63]</sup>,其中超支化链 HB-3.3k 和 HB-73k 分别由大分子单体 PSt-3.3k 和 PSt-73k 合成. 实验结果清楚地表明,支化密度较大的 HB-3.3k 链需要在更高的流量下才能通过纳米小孔. 因此,在超支化聚合物的实际合成过程后,我们只需逐步增加过孔流量,便能将超支化链按照支化程度的不同逐一进行分离.

具有不同拓扑结构高分子链混合溶液的超滤研究表明,原则上由任何拓扑结构高分子链组成的混合溶液都能够通过超滤方法进行有效分离,前提是各组分的过孔临界流量存在差异.

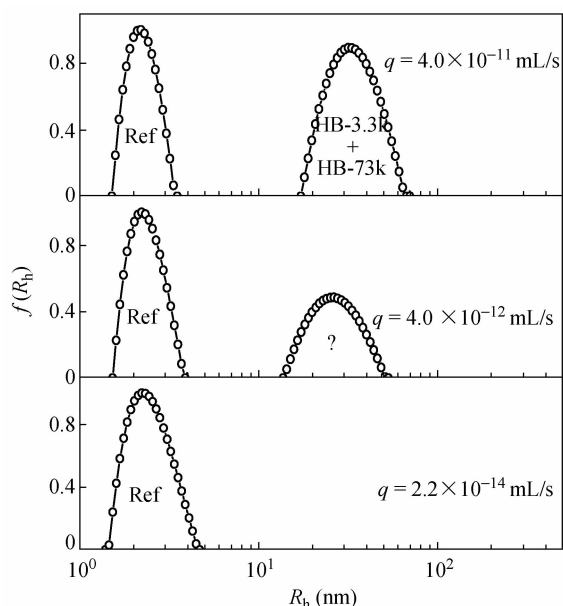


Fig. 25 Hydrodynamic radius distribution of a solution mixture of linear reference and two hyperbranched chains (HB-3.3k, and HB-73k) in toluene after the solution being extruded through nanopores under different flow rates (Reproduced with permission<sup>[63]</sup>)

#### 4.2 超滤技术实现高分子聚集结构间的快速转换

嵌段聚合物在选择性溶剂中可以形成丰富的聚集结构,如球形、棒状、层状、大的复合形胶束以及中空囊泡等结构;并且,这些聚集结构间的相互转换主要受到嵌段聚合物绝对和相对嵌段长度、溶剂组成、添加物以及溶液的 pH 和温度等因素的调控<sup>[73-77]</sup>. 我们之前对高分子链超滤行为的研究已经表明,在拉伸流场的有效剪切下,高分子链能够通过形变挤入纳米小孔中;那么,当高分子聚集结构受到强的剪切作用时,其聚集形态是否会因受到流场的剪切作用而发生变化,仍不得而知.



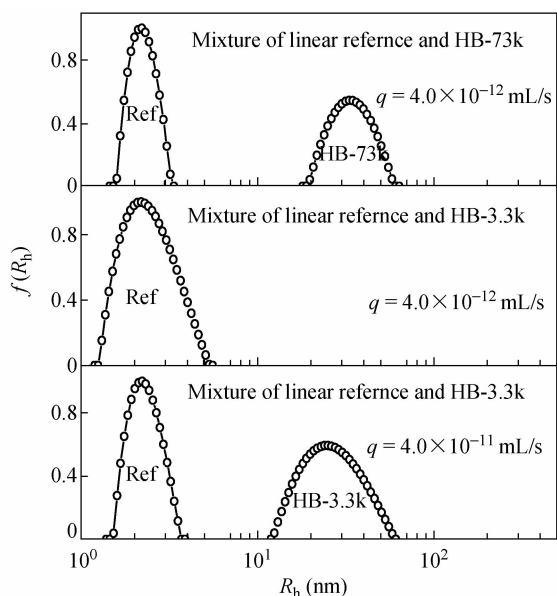


Fig. 26 Hydrodynamic radius distributions of mixtures of linear reference with hyperbranched HB-3.3k and HB-73k chains in toluene after the solution being extruded through nanopores under different flow rates (Reproduced with permission<sup>[63]</sup>)

因此,在研究高分子单链的同时,我们也对高分子嵌段聚合物胶束的超滤行为进行了研究。

不难想象,当尺寸大于小孔直径的聚合物胶束在拉伸流场的作用下挤入柱状纳米小孔的过程中,其聚集形态会发生如下可能的变化:(1) 单链的拉出以及胶束的破裂;(2) 胶束间通过疏溶剂链段的重排,相互融合形成新的有序聚集结构;(3) 胶束间不通过疏溶剂链段的重排,直接形成不规则聚集结构.这3种情况主要取决于壳层亲溶剂链段、核层疏溶剂链段以及溶剂分子三者间相互作用的相对强弱.另一方面,对高分子单链超滤行为的研究已经表明,临界流量 $q_c$ 的大小可以反映出流体力学力 $f_h$ 的强弱;因此,我们还可通过测量高分子胶束的过孔流量来反映疏溶剂链段间相互作用的强弱。

首先,通过阴离子技术,我们制备了不同嵌段长度的聚苯乙烯(PS)和聚异戊二烯(PI)嵌段共聚物,并研究了其在PS选择性劣溶剂正己烷中所形成的球形胶束的过孔行为<sup>[78]</sup>,实验结果如图27所示,无论对于PS-*b*-PI两嵌段或者PI-*b*-PS-*b*-PI三嵌段共聚物,只有当PS嵌段的单体摩尔含量小于~25%时,嵌段聚合物胶束才能随着流量的增大逐渐通过纳米小孔;而过长的PS嵌段会引起胶束内部过强的PS-PS链段间相互作用,导致实验极限条件下提供的最大流量仍不足以提供足

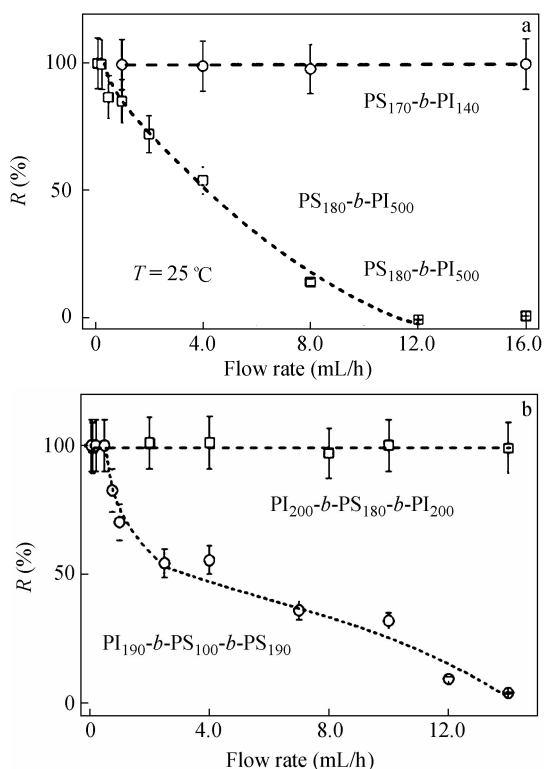


Fig. 27 Macroscopic flow rate dependence of relative retention concentration [  $(c_0 - c)/c_0$ , i. e.,  $R(\%)$  ] of polymeric micelles made of (a) diblocks  $PS_{180}$ -*b*- $PI_{500}$  and  $PS_{170}$ -*b*- $PI_{140}$  and (b) triblocks  $PI_{190}$ -*b*- $PS_{100}$ -*b*- $PI_{190}$  and  $PI_{200}$ -*b*- $PS_{180}$ -*b*- $PI_{200}$  (Reproduced with permission<sup>[78]</sup>)

够的流体力学剪切力迫使胶束挤入纳米小孔.还可以看到,实验观测到的转变过程相比各种拓扑结构高分子链更为平缓,这主要是由于疏溶剂PS链段间的相互作用强弱存在一定分布造成的.进一步地,我们可以将过孔流量分布曲线 $f(q_c)$ 转变为相应的流体力学力分布曲线 $f(F_h)$ ,如图28所示.可以看到,对于 $PS_{180}$ -*b*- $PI_{500}$ 两嵌段共聚物, $f(F_h)$ 在1-200  $fN$ 之间呈单峰分布(图28(a));然而对 $PI_{190}$ -*b*- $PS_{100}$ -*b*- $PI_{190}$ 三嵌段共聚物, $f(F_h)$ 在3~20  $fN$ 和30~500  $fN$ 两个区间内呈现双峰分布(图28(b)),这可能是由于在胶束核层存在着两种不同性质的PS链段间的相互作用,如缠结和未缠结的PS链段间的相互作用。

通过超滤技术,我们还成功实现了球形胶束到柱状纳米纤维形态的快速转变<sup>[79]</sup>.实验中,超滤原液是由 $PS_{170}$ -*b*- $PI_{140}$ 两嵌段共聚物溶解在THF含量2 vol%~6 vol%的正己烷中制得的.值得注意的是,少量THF的加入是为了减弱胶束核层PS-PS链段间的相互作用,从而使得PS链段间可以发生重排,以便胶束在流体力学力拉扯进入

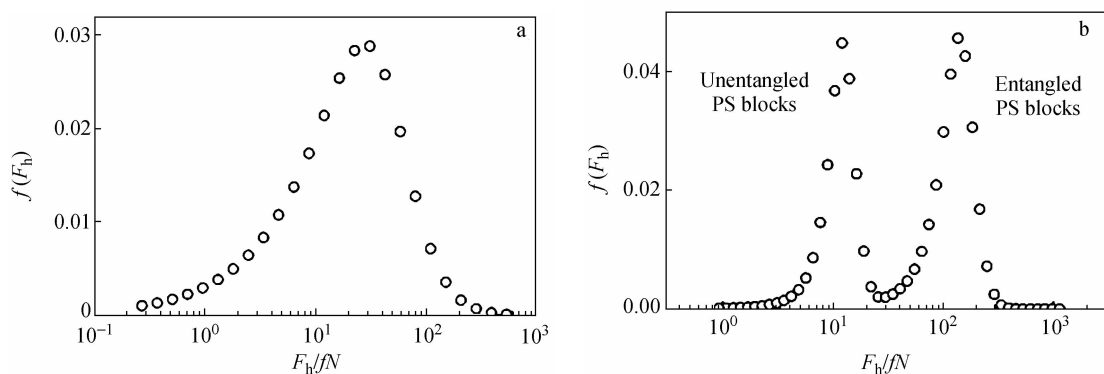


Fig. 28 Distributions of hydrodynamic force ( $f(F_h)$ ) required to rupture polymeric micelles made of (a) diblock  $PS_{180}$ - $b$ - $PI_{500}$ , and (b) triblock  $PI_{190}$ - $b$ - $PS_{100}$ - $b$ - $PI_{190}$  in n-hexane at  $T = 25.0$  °C (Reproduced with permission<sup>[78]</sup>)

纳米小孔的过程中可以发生聚合物胶束间的融合. 图 29 表明,  $PS$ - $b$ - $PI$  嵌段共聚物胶束在穿越小孔过程中由于受到孔内壁的挤压作用下, 球形胶束在纳米孔道内如预期的那样发生了相互融合, 并经历了从球形(图 29(b))到柱状(图 29(c))

聚集结构. 值得注意的是, 所形成的柱状纳米纤维在较长时间内(24 h)仍能保持相对稳定, 这也为基于超滤技术快速制备纳米纤维提供了一种可行的方法.

需要强调的是, 并非所有情况下这一转变都

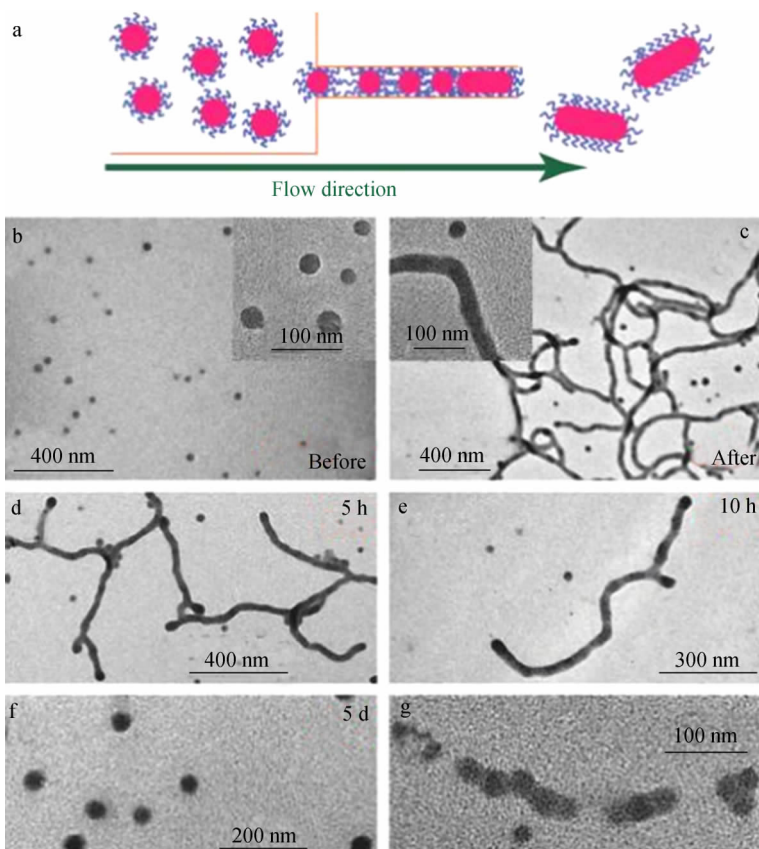


Fig. 29 (a) Schematic showing the extrusion process; (b) TEM (FEICM120) image of the micelles before the extrusion; (c) TEM image of the micelles obtained after the extrusion (The insets are the corresponding zoomed-in images (FEI Tecnai T20)); (d ~ f) TEM images of the micelles obtained at 5 h, 10 h, and 5 d, respectively, after the extrusion; (g) High magnification TEM image acquired right after the extrusion

The flow rate of the copolymer solution is 40 mL/h. The micelle solutions were directly drop cast on carbon film-supported copper grids and dried in air. (Reproduced with permission<sup>[79]</sup>)

能顺利发生. 例如,过强的 PS-PS 链段相互作用会使得胶束无法形变挤入纳米小孔或者无法通过 PS 链段的重排进行胶束间的融合;太弱的相互作用又会使得球形胶束破裂并以单链的形式穿过小孔,也无法发生胶束间的融合过程. 然而不可否认的是,在适当的初始条件和流体力学力的作用下,超滤技术的确可以作为一种简单、快速、高效的手段来实现高分子聚集结构间的相互转化.

## 5 总结与展望

综上所述,特殊双层结构超滤膜屏蔽小孔入口处流场间的相互干扰,我们不仅得以第一次成功观测到了高分子线形柔性链穿过纳米小孔的“蜷曲-伸展”一级相变现象,还定量地研究了各种模型拓扑结构高分子链的结构参数、过孔方式以及小孔尺寸对高分子链过孔行为的影响;此外,从流体力学力和限制力平衡的角度出发,我们发展了不同拓扑结构高分子链穿过柱状纳米小孔的简单统一理论描述,并且其预测结果与实验观测也能较好地吻合.

高分子链能否穿过纳米小孔,主要取决于链的拓扑结构、而非非链的尺寸;此外,小孔的结构也会极大地影响高分子链的超滤行为. 通常来说,

具有较小链节密度的拓扑结构会赋予高分子链更易形变的能力,而较大的孔径则能减轻高分子链的受限程度,这两者都能使高分子链在较弱的剪切力作用下穿过纳米小孔. 这一经验原则上也适用于其它拓扑结构高分子链过孔临界流量的预判. 如今,我们关于模型线形链、星形链以及无规超支化链的过孔行为已有了较为深入的研究,故今后应将重点放在另两类高分子经典模型结构(梳形和树枝状高分子)超滤行为的研究上. 至今,我们仍不清楚(1)梳形高分子链的主链和接枝子链链长、以及支化点间距是如何影响其过孔行为的;(2)树枝状高分子链的代数以及支化子链链长是如何影响其过孔行为的. 然而,如何得到这些模型高分子链是需要解决的首要难题.

另一方面,我们的实验结果还表明,将超滤技术应用于实际科研工作中对高分子链混合物的分离、以及对高分子聚集形态的调控已经逐渐成为可能. 因此,今后还应将研究重点放在研发具有快速、大量、自动化等特点的商品化超滤实验装置上;然而,如何制备具有小孔结构规整、尺寸均一可变、通量大、强度高的超滤膜也许会成为一个真正的挑战.

## REFERENCES

- 1 Vilgis T A, Haronska P, Benhamou M. *J Phys II France*, 1994, 4: 2187 ~ 2196
- 2 Casassa E F, Tagami Y. *Macromolecules*, 1969, 2: 14 ~ 26
- 3 de Gennes P G. *J Chem Phys*, 1974, 60: 5030 ~ 5042
- 4 Pincus P. *Macromolecules*, 1976, 9: 386 ~ 388
- 5 Daoudi S, Brochard F. *Macromolecules*, 1978, 11: 751 ~ 758
- 6 Gay C, de Gennes P G, Raphaël E, Brochard-Wyart F. *Macromolecules*, 1996, 29: 8379 ~ 8382
- 7 de Gennes P G. *Adv Polym Sci*, 1999, 38: 92 ~ 105
- 8 Peterlin A. *J Polym Sci, Polym Lett*, 1966, 4: 287 ~ 291
- 9 Talaga D S, Li J. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 9287 ~ 9297
- 10 Wang G, Chen H, Oktay Y, Zhang J, Allen E, Smith G, Fan K, Hong J, French S, McCaffery J, Lightowlers R, Morse Iii H, Koehler C, Teitell M. *Cell*, 2010, 142: 456 ~ 467
- 11 Wu C. *Macromolecules*, 2012, 45: 4422 ~ 4424
- 12 Pomposo J A, Perez-Baena I, Buruaga L, Alegría A, Moreno A J, Colmenero J. *Macromolecules*, 2011, 44: 8644 ~ 8649
- 13 Teraoka I. *Macromolecules*, 2004, 37: 6632
- 14 Wang Y, Teraoka I, Hansen F Y, Peters G H, Hassager O. *Macromolecules*, 2011, 44: 403 ~ 412
- 15 Wang Y, Teraoka I, Hansen F Y, Peters G H, Hassager O. *Macromolecules*, 2010, 43: 1651 ~ 1659
- 16 Sun T, Chance R R, Graessley W W, Lohse D J. *Macromolecules*, 2004, 37: 4304 ~ 4312
- 17 Vilgis T A. *J Phys II France*, 1992, 2: 2097 ~ 2101
- 18 Beerlage M A M, Heijnen M L, Mulder M H V, Smolders C A, Strathmann H. *J Membrane Sci*, 1996, 113: 259 ~ 273
- 19 Gay C, Raphaël E. *Adv Colloid Interfac*, 2001, 94: 229 ~ 236
- 20 Sakaue T, Raphaël E, Gennes P G d, Brochard-Wyart F. *Eur Phys Lett*, 2005, 72: 83 ~ 88

- 21 Kolomeisky A B. *Biophys J*, 2008, 94: 1547 ~ 1548
- 22 Beguin L, Grassl B, Brochard-Wyart F, Rakib M, Duval H. *Soft Matter*, 2011, 7: 96 ~ 103
- 23 Ledesma-Aguilar R, Sakaue T, Yeomans J M. *Soft Matter*, 2012, 8: 1884 ~ 1892
- 24 Ledesma-Aguilar R, Sakaue T, Yeomans J M. *Soft Matter*, 2012, 8: 4306 ~ 4309
- 25 Yong H, Wang Y, Yuan S, Xu B, Luo K. *Soft Matter*, 2012, 8: 2769 ~ 2774
- 26 Yong H, Zhang H, Xie Y, Yang H. *Soft Matter*, 2013, 9: 3565 ~ 3577
- 27 Nguyen Q T, Neel J. *J Membrane Sci*, 1983, 14: 111 ~ 127
- 28 Long T D, Anderson J L. *J Polym Sci: Polym Phys*, 1984, 22: 1261 ~ 1281
- 29 Anderson J L. *J Polym Sci: Polym Phys*, 1985, 23: 191 ~ 197
- 30 Adamski R P, Anderson J L. *J Polym Sci: Polym Phys*, 1987, 25: 765 ~ 775
- 31 Ge Z, Zhou Y, Tong Z, Liu S. *Langmuir*, 2011, 27: 1143 ~ 1151
- 32 Greene A C, Zhu J, Pochan D J, Jia X, Kiick K L. *Macromolecules*, 2011, 44: 1942 ~ 1951
- 33 Touris A, Hadjichristidis N. *Macromolecules*, 2011, 44: 1969 ~ 1976
- 34 Jikei M, Suzuki M, Itoh K, Matsumoto K, Saito Y, Kawaguchi S. *Macromolecules*, 2012, 45: 8237 ~ 8244
- 35 He C, Jin B, He W, Ge X, Tao J, Yang J, Chen S. *J Polym Sci: Polym Chem*, 2013, 51: 2142 ~ 2149
- 36 Yang H, Xu J, Pispas S, Zhang G. *RSC Advances*, 2013, 3: 6853 ~ 6858
- 37 Hirao A, Murano K, Kurokawa R, Watanabe T, Sugiyama K. *Macromolecules*, 2009, 42: 7820 ~ 7827
- 38 Hirao A, Watanabe T, Kurokawa R. *Macromolecules*, 2009, 42: 3973 ~ 3981
- 39 Bousquet A, Barner-Kowollik C, Stenzel M H. *J Polym Sci: Polym Chem*, 2010, 48: 1773 ~ 1781
- 40 Khanna K, Varshney S, Kakkar A. *Macromolecules*, 2010, 43: 5688 ~ 5698
- 41 Hanisch A, Schmalz H, Müller A H E. *Macromolecules*, 2012, 45: 8300 ~ 8309
- 42 Jia Z, Lonsdale D E, Kulis J, Monteiro M J. *ACS Macro Letters*, 2012, 1: 780 ~ 783
- 43 Geiser D, Höcker H. *Macromolecules*, 1980, 13: 653 ~ 656
- 44 Galina H. *Macromolecules*, 1983, 16: 1479 ~ 1483
- 45 Kubo M, Hibino T, Tamura M, Uno T, Itoh T. *Macromolecules*, 2002, 35: 5816 ~ 5820
- 46 Dong Y Q, Tong Y Y, Dong B T, Du F S, Li Z C. *Macromolecules*, 2009, 42: 2940 ~ 2948
- 47 Misaka H, Kakuchi R, Zhang C, Sakai R, Satoh T, Kakuchi T. *Macromolecules*, 2009, 42: 5091 ~ 5096
- 48 Shi G, Sun J, Pan C. *Macromol Chem Phys*, 2011, 212: 1305 ~ 1315
- 49 Laurent B A, Grayson S M. *Polymer Chemistry*, 2012, 3: 1846 ~ 1855
- 50 Zhang K, Tew G N. *ACS Macro Letters*, 2012, 1: 574 ~ 579
- 51 Janeshitz-Kriegl H J. *Adv Polym Sci*, 1969, 6: 170 ~ 186
- 52 Zimm B H. *J Chem Phys*, 1956, 24: 269 ~ 278
- 53 Peterlin A. *Pure Appl Chem*, 1966, 12: 563 ~ 569
- 54 Teraoka I. *Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties*. John Wiley & Sons, Inc: New York, 2002
- 55 de Gennes P G. *Biopolymers*, 1968, 6: 715 ~ 729
- 56 Zimm B H, Stockmayer W H. *J Chem Phys*, 1949, 17: 1301 ~ 3114
- 57 Isaacson J, Lubensky T C. *J Physique Lett*, 1980, 41: 469 ~ 471
- 58 Gay C, Raphael E. *Adv Colloid Interface Sci*, 2001, 94: 229 ~ 236
- 59 Wu C, Li L. *Polymer*, 2013, 54: 1463 ~ 1465
- 60 Ge H, Jin F, Li J, Wu C. *Macromolecules*, 2009, 42: 4400 ~ 4402
- 61 Jin F, Wu C. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 237801
- 62 Ge H, Pispas S, Wu C. *Polymer Chemistry*, 2011, 2: 1071 ~ 1076
- 63 Li L, He C, He W, Wu C. *Macromolecules*, 2012, 45: 7583 ~ 7589
- 64 Freed K F, Wu C. *J Chem Phys*, 2011, 135: 144902
- 65 Freed K F, Wu C. *Macromolecules*, 2011, 44: 9863 ~ 9866
- 66 Berne B, Pecora R. *Dynamic Light Scattering*. New York: Plenum Press, 1976
- 67 Brochard-Wyart F, de Gennes P G. *C. R. Acad Sci Ser II*, 1996, 323: 473 ~ 479
- 68 Li L, He C, He W, Wu C. *Macromolecules*, 2011, 44: 8195 ~ 8206
- 69 He C, Li L, He W, Jiang W, Wu C. *Macromolecules*, 2011, 44: 6233 ~ 6236
- 70 Li L, Lu Y, An L, Wu C. *J Chem Phys*, 2013, 138: 114908
- 71 Render S. *Phys A: Math Gen*, 1979, 12: L239 ~ L244
- 72 Ge H, Wu C. *Macromolecules*, 2010, 43: 8711 ~ 8713

- 73 Shen H, Zhang L, Eisenberg A. *J Am Chem Soc*, 1999, 121:2728 ~ 2740  
74 Zhang L, Eisenberg A. *Macromolecules*, 1999, 32:2239 ~ 2249  
75 Shen H, Eisenberg A. *Macromolecules*, 2000, 33:2561 ~ 2572  
76 Burke S, Shen H W, Eisenberg A. *Macromol Symp*, 2001, 175:273 ~ 283  
77 Burke S E, Eisenberg A. *Langmuir*, 2001, 17:6705 ~ 6714  
78 Hong L, Jin F, Li J, Lu Y, Wu C. *Macromolecules*, 2008, 41:8220 ~ 8224  
79 Chen Q, Zhao H, Ming T, Wang J, Wu C. *J Am Chem Soc*, 2009, 131:16650 ~ 16651

## How Do Polymer Chains with Different Topologies Pass Through a Cylindrical Pore under an Elongational Flow Field?

Lian-wei Li<sup>1</sup>, Fan Jin<sup>2</sup>, Wei-dong He<sup>3</sup>, Chi Wu<sup>1,4\*</sup>

(<sup>1</sup>Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale, Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

(<sup>2</sup>Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

(<sup>3</sup>Department of Polymer Science and Engineering, CAS Key Laboratory of Soft Matter Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

(<sup>4</sup>Department of Chemistry, The Chinese University of Hong Kong, Shatin N. T., Hong Kong)

**Abstract** Translocation of polymer chains through nanopores (ultrafiltration behavior) is not only a basic problem in polymer physics and biophysics, but also related to many physical and chemical processes, such as gene transfection, protein transportation, and separation of polymer chains by size exclusion chromatography. However, due to the lack of appropriate polymer model samples as well as ideal elongational flow fields, the ultrafiltration behavior of polymer chains has not been systematically explored experimentally for a long time. To deeply understand the ultrafiltration behavior of polymer chains and verify relevant theory, we have made much effort on this subject in the past decade. In this article, we'll first review the classic theory of polymer chains passing through nanopores, and then provide an overview of our recent theoretical and experimental research achievements in this field, more specifically, we have (1) successfully observed the "coil-to-stretch" first-order transition of polymer linear chain passing through nanopores, and found that the critical flow rate ( $q_c$ ) is indeed independent on the chain length, but dependent on the pore size, inconsistent with de Gennes' prediction; (2) developed a unified theoretical description of polymer chains with different topologies passing through a nanopore; (3) systematically studied the effects of polymer chain topology and pore structure on the ultrafiltration behavior of polymer chains; and (4) successfully applied the ultrafiltration method into the separation of polymer chain mixtures and the rapid transition between various polymeric aggregated structures.

**Keywords** Ultrafiltration, Cylindrical pore, Topological structure, Critical flow rate, Separation, Structure transition

\* Corresponding author: Chi Wu, E-mail: chiwu@cuhk.edu.hk