

双亲聚合物的合成及其溶液性质的研究进展

宋艳 金勇 孙静 魏德卿

(中国科学院成都有机化学研究所, 四川 成都 610041)

摘要:综述了双亲聚合物的合成方法,包括经典自由基聚合、活性离子聚合、“活性”/可控自由基聚合及其他方法,着重介绍了近年来兴起的“活性”/可控自由基聚合;简要介绍了有关其溶液性质的研究,包括双亲聚合物在选择性溶剂中的胶束化行为,其胶束的增溶作用,并介绍了双亲聚合物在固/液、气/液界面的吸附行为。最后,对双亲聚合物今后的发展方向进行了展望。

关键词:双亲聚合物;合成方法;溶液性质

中图分类号:TQ316.3;O631.4

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)S1-0068-05

Development of synthesis of amphiphilic polymers and their solution properties

SONG Yan, JIN Yong, SUN Jing, WEI De-qing

(Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China)

Abstract: To summarize the syntheses of amphiphilic polymers, including classical free radical polymerization, living ionic polymerization, “living”/controlled radical polymerization and others. Especially, the “living”/controlled radical polymerization, a newly-developed polymerization recently, is emphasized. And describe the development of their solution properties, which includes the micellization of amphiphilic polymers in selective solvent, the solubilization of amphiphilic polymers' micelles and the absorption of amphiphilic polymers on the interface of solid/liquid and gas/liquid. Finally, the direction of amphiphilic polymers developing is prospected.

Key words: amphiphilic polymers; synthesis methods; solution properties

双亲聚合物是指由亲水性和亲油性的嵌段或链段通过共价键连接所构成的大分子^[1]。双亲聚合物因具有独特的自组装和修饰界面的能力而被广泛应用于微乳液聚合、纳米材料、石油三次开采、药物载体、药物靶向与缓释、医用高分子材料等方面^[2]。

双亲聚合物从结构上可大致分为嵌段型和接枝型(包括梳型结构)^[2];此外,根据大分子亲水主链上引入疏水单元量的多少,双亲聚合物还可分为双亲嵌段聚合物和水溶性疏水缔合聚合物^[3]。随着新型双亲聚合物的不断开发,有关双亲聚合物的合成及结构与性能的研究引起高分子领域同行的浓厚兴趣。

1 双亲聚合物的合成方法

由于合成双亲聚合物的亲水单体和亲油单体的极性相差很大不能混溶,因而用普通聚合方法难以合成。从聚合机理上看,现有的较为成功的合成方法主要有:经典自由基聚合、活性离子聚合、“活性”/

可控自由基聚合及其他合成方法。而其中的“活性”/可控自由基聚合中的原子转移自由基聚合已成为高分子化学领域的研究热点。

1.1 经典自由基聚合

该法是指只使用较为简单的引发体系,不加其他催化剂的聚合法。此法进一步还可分为非均相聚合、均相聚合、胶束聚合、微乳液聚合、反相微乳液聚合等。

Hill 等^[4]以 $K_2S_2O_8$ 为引发剂,分别采用非均相聚合、均相聚合、胶束聚合合成了以乙基苯基丙烯酰胺为疏水链节的疏水缔合性聚丙烯酰胺,并对其水溶液性质进行了研究,结果表明:前 2 种聚合法所得的共聚物与丙烯酰胺均聚物的性质相似,疏水部分的相互作用表现得明显,而胶束聚合法所得的共聚物由于疏水缔合作用而表现出明显的增稠性能。他们认为这与疏水单元在大分子主链上的分布有关,从而提出了胶束聚合的聚合机理为:引发

收稿日期:2004-04-09;修回日期:2004-06-04

作者简介:宋艳(1977-),女,博士生;魏德卿(1937-),女,研究员,博士生导师,主要从事精细高分子的合成、表征及应用研究,通讯联系人,028-85214963,Deqingwei8@hotmail.com。

剂首先引发连续相中的亲水单体形成具有自由基的预聚体,然后该自由基会伸入到胶束内从而引发油性单体聚合,接着这个含有自由基的大分子又会伸入到连续相再次引发水性单体,就这样进行聚合直到与其他自由基发生终止反应。因而胶束法所得大分子主链上具有一定的疏水嵌段,疏水嵌段的长度可通过改变疏水单体/胶束的比率来调节;而非均相法、均相法所得共聚物中的疏水单元在大分子链上分布是无规的。

高保娇等^[5]采用微乳液聚合法合成了丙烯酰胺与苯乙烯的双亲嵌段共聚物,并采用差示扫描量热法对聚合物中的嵌段结构进行了表征。赵勇等^[6]采用反相微乳液法合成了疏水缔合性聚丙烯酰胺。

经典自由基聚合法的优点是:可引发共聚的单体种类多,反应速率快,反应时间短,引发体系简单,具有重要的应用价值,尤其在合成疏水缔合性双亲聚合物方面有很大的贡献。此法的缺点是:反应速率不易控制,难以实现对大分子链的设计,进而很难得到结构清晰的双亲聚合物。

1.2 活性离子聚合法

该法可分为阴离子聚合法和阳离子聚合法,其活性中心是离子或离子对。Creutz等^[7]通过活性阴离子聚合法合成甲基丙烯酸-2-(二甲氨基)乙酯与甲基丙烯酸叔丁酯的嵌段共聚物,经过定量季铵化得到双亲聚合物。此外,他们还制备了甲基丙烯

酸-2-(二甲氨基)乙酯与 α -甲基苯乙烯的嵌段共聚物,并采用体积排斥色谱法对其进行表征,结果表明:共聚物实际相对分子质量与理论相对分子质量一致,且相对分子质量分布较窄。Nakano等^[8]采用活性阳离子聚合法合成了以十八烷基醚为疏水段、聚(2-羟乙基乙烯醚)为亲水段的两嵌段双亲共聚物,研究表明:聚合反应可控,实际相对分子质量与理论相对分子质量一致;水解反应彻底,十八烷基在水解条件下是稳定的。

活性离子聚合法具有聚合速率快,共聚效率高,反应具有可控性,可得结构清晰的大分子,能实现对大分子链结构的设计等优点。但活性离子聚合也存在聚合反应条件要求苛刻,微量水、空气和杂质对反应影响大,实验重现性差等缺点;此外,该法可供选择的共聚单体种类比经典自由基聚合法少得多。因而,活性离子聚合法的工业化生产困难。

1.3 “活性”/可控自由基聚合法

该法既保持了活性离子聚合法对反应的控制能力,又不失自由基聚合法所具有的优点。因而,近年来“活性”/可控自由基聚合法受到了高度重视。根据引发体系的不同,“活性”/可控自由基聚合法可分为原子转移自由基聚合法(ATRP)、2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物体系(TEMPO)自由基聚合法、可逆加成-断裂链转移(RAFT)自由基聚合法等^[9]。

(上接第67页)

[3] Carotenuto G. [J]. *Polym News*, 2000, 25(6): 191 - 193.
 [4] Toray Silicone Company, Ltd. Method for modifying the surface of finely divided silica [P]. EP 251176A2, 1988 - 01 - 07.
 [5] General Electric Company. Method for treating fumed silica [P]. US 4554147, 1985 - 11 - 19.
 [6] Wacker-Chemie GmbH. Process for preparing hydrophobic particulate solids containing Si-OH groups and a process for using the same [P]. DE 3839900A1, 1990 - 05 - 31.
 [7] ゼネラル・エレクトリック・カンパニー(通用电气公司). 充填剤の高密度増加方法 [P]. JP 特开昭 61 - 81442, 1986 - 04 - 25.
 [8] 伊藤邦雄. シリコンハンドブック(硅酮橡胶手册) [M]. 东京: 日刊工业新闻社, 1990. 227.
 [9] Timothy A Okel, Walter H Waddell. [J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1995, 68(1): 59 - 75.
 [10] McCarthy D W, Mark J E, Schaefer D W. [J]. *Journal of Polymer Science Part B*, 1998, 36(7): 1167 - 1189.
 [11] Breiner J M, Mark J E, Beaucage G. [J]. *Journal of Polymer Science Part B*, 1999, 37(13): 1421 - 1427.
 [12] Sharaf M A, Kloczkowski A, Mark J E. [J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1995, 68(4): 601 - 608.

[13] Yuan Q W, Mark J E. [J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1999, 200(1): 206 - 220.
 [14] 徐国财, 张立德. 纳米复合材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
 [15] Wang Shengjie, Long Chengfen, Wang Xinyu, et al. [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, 69(8): 1557 - 1561.
 [16] Burnside S D, Giannelis E P. [J]. *Chemistry of Materials*, 1995, 7(9): 1597 - 1600.
 [17] 王胜杰, 李强, 漆宗能, 等. [J]. *高分子学报*, 1998, (2): 149 - 154.
 [18] Burnside S D, Giannelis E P. [J]. *Journal of Polymer Science Part B*, 2000, 38(12): 1595 - 1604.
 [19] Komarneni S. [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 1992, 2(12): 1219.
 [20] 高伟, 汪倩, 杨始燕, 等. [J]. *高分子学报*, 2000, (1): 1 - 4.
 [21] 王训, 祖庸, 李晓娥, 等. [J]. *化工进展*, 2000, 19(1): 67 - 70.
 [22] 潘伟, 翟普, 刘立志. [J]. *材料研究学报*, 1997, 11(4): 397 - 401.
 [23] Mark J E. [J]. *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium*, 1992, 50: 273 - 282.
 [24] 王世敏, 吴崇浩, 赵雷, 等. [J]. *材料科学与工程学报*, 2003, 21(2): 205 - 207.
 [25] 郭亚林, 梁国正, 丘哲明, 等. [J]. *弹性体*, 2003, 13(1): 19 - 22. ■

1.3.1 原子转移自由基聚合

该法是 1995 年由旅美学者王景山(Wang J S)首次发现的一种“活性”自由基聚合^[10],被公认是高分子化学界的重大发现。ATRP 法是以简单有机卤代物为引发剂,过渡金属络合物为卤原子载体,通过氧化还原反应,在活性种与休眠种之间建立可逆动态平衡,从而实现了对聚合反应的控制^[9]。袁金颖等^[11]以 α, α' -二溴代二甲苯为引发剂,溴化亚铜/联吡啶为催化体系,制备了双溴端基的相对分子质量分布窄的聚苯乙烯(Br-PS_t-Br),以此作为大分子引发剂,实现了甲基丙烯酸对硝基苯酯的 ATRP 法,得到相对分子质量可控且相对分子质量分布窄的 ABA 型嵌段聚合物,经过水解和酸化处理,得到了聚甲基丙烯酸-*b*-聚苯乙烯-*b*-聚甲基丙烯酸(PMAA-*b*-PS_t-*b*-PMAA)型三嵌段双亲聚合物。

Zhang 等^[12]首先合成了末端带有氯原子或溴原子的 PMMA、聚丙烯酸甲酯(PMA)及 PS_t 大分子引发剂,然后采用 ATRP 法制备了聚甲基丙烯酸-2-(二甲氨基)乙酯/X(X 为 PMMA、PMA 或 PS_t)的 AB 型双亲嵌段聚合物,研究了不同引发体系对共聚物相对分子质量及其分布的影响,结果表明:由前 2 种大分子引发剂可得到相对分子质量分布窄的嵌段共聚物,且聚合物的相对分子质量与单体转化率呈线性增长,聚合过程可控;而由第 3 种大分子引发剂引发甲基丙烯酸-2-(二甲氨基)乙酯所得嵌段共聚物的相对分子质量分布较宽,这是由于在该体系聚合过程中引发速度比终止速度慢,达不到可控聚合的目的。

此外,Even 等^[13]通过 ATRP 法制备了一系列三嵌段双亲聚合物,并用核磁共振、体积排斥色谱、荧光光谱、动态光散射技术对产物进行了表征。X. S. Wang 等^[14]还报道了可在质子溶剂(如水或低级醇)中进行的 ATRP,突破了 ATRP 法一般在高温下才能反应的局限,甚至在 20℃ 就可获得较快的聚合速率,这为将来在更为温和的条件下合成双亲聚合物提供了依据。

ATRP 法具有适用单体范围广、反应条件温和、分子设计能力强等优点,是现有的其他活性聚合所无法比拟的,因而在合成双亲聚合物方面显示出诱人的前景。但 ATRP 法也存在一些问题,如反应时间长,反应温度高,不能有效地应用于低活性单体。此外,由于存在无法避免的链终止反应从而使所得聚合物的相对分子质量也受到限制。

1.3.2 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物体系自由基聚

合法

该法是以 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物体系(TEMPO)为自由基捕捉剂,根据链增长自由基的可逆链终止原理,从而达到对自由基聚合的控制。该法是首例“活性”自由基聚合^[9]。Narumi 等^[15]利用 TEMPO 体系聚合法制得了聚苯乙烯-*b*-聚(4-乙烯基苄基葡萄糖苷过乙酰氧酯)-*b*-聚苯乙烯三嵌段聚合物,经过去乙酰化反应得到聚苯乙烯-*b*-聚(4-乙烯基苄基糖苷)-*b*-聚苯乙烯三嵌段双亲聚合物。TEMPO 体系聚合法只适用于苯乙烯及其衍生物,而且 TEMPO 价格昂贵,从而使其应用范围受到限制。

1.3.3 可逆加成-断裂链转移自由基聚合法

可逆加成-断裂链转移(RAFT)自由基聚合法是以具有高链转移常数和特定结构的双硫酯(ZCS₂R)为链转移剂,根据增长链自由基的可逆链转移原理,从而达到“活性”自由基聚合的目的。Chong 等^[16]采用此法合成了聚丙烯酸正丁酯-*b*-聚丙烯酸(PnBuA-*b*-PAA)嵌段双亲聚合物。RAFT 体系聚合法适用范围广,是“活性”/可控自由基聚合法中唯一可使(甲基)丙烯酸直接参与反应的聚合法,分子设计能力较强;但其特定的链转移剂——双硫酯的制备过程复杂,价高。

此外,“活性”/可控自由基聚合还有 Nitroxide 体系调节的活性自由基聚合法^[17]。

1.4 其他聚合法

双亲聚合物的合成还可采用其他一些聚合方法,其中主要有:①基团转移聚合(GTP)法^[18],该法只适用于(甲基)丙烯酸酯类单体;②开环易位聚合(ROMP)法^[19],该法使用的催化剂对具有高活性官能基的单体适用;③超声波法^[20],该法可在水溶液中得到嵌段双亲聚合物;④新型配位聚合法^[21],该法可得具有立构规整性的双亲聚合物;⑤大分子反应法^[22],该法可直接用商品物作起始原料,得到相对分子质量高的产物。可见,合成双亲聚合物的方法很多,但它们都有各自的优缺点,因而在实际应用中应根据具体要求来选择理想的合成方法。

2 双亲聚合物的溶液性质

双亲聚合物大多是在一定的溶剂环境中应用的,因而对其溶液性能的研究具有重要意义。双亲聚合物的分子质量较高,且存在多分散性,使其溶液性质比低分子质量表面活性剂复杂得多。不但存在多分子胶束,而且还存在单分子胶束。随着表征技术的不断进步,人们对双亲聚合物的溶液性质展开

了大量的研究。

双亲聚合物溶液性质的研究主要集中在以下几个方面:①双亲聚合物在选择性溶剂中的胶束化行为,如临界聚集浓度、胶束形态及尺寸、胶束聚集体的结构形态等;②胶束对有机物的增溶作用;③双亲聚合物内在因素(包括聚合物组成、分子质量及其分布)和外因素(包括温度、溶剂、pH值及外加电解质浓度)对溶液性质的影响;④双亲聚合物在固-液、气-液界面的吸附行为;⑤聚合物胶束的动态平衡等。

双亲聚合物胶束的表征方法主要有:静态光散射法、动态光散射法、小角X射线散射法、体积排斥色谱法、透射电子显微镜法、核磁共振法、荧光探针法、差示扫描量热法、小角中子散射法、黏度法等。

2.1 双亲聚合物在选择性溶剂中的胶束化行为

Alexandridis^[23]借助小角X射线散射法研究了聚环氧乙烷-聚环氧丙烷(PEO-PPO)嵌段双亲聚合物在PEO嵌段的选择性溶剂甲酰胺中的自组装行为,结果表明:溶液中除了富甲酰胺相及富聚合物相外,还存在4个具有不同微观结构的“凝胶”相,即胞立方状、六边形状、双连续六方状和层状的凝胶。

与上述研究相比,人们对双亲聚合物水溶液性质的研究较多。Xu等^[24]借助静态光散射法和动态光散射法技术研究PSt-PEO嵌段共聚物在水中的胶束化行为,结果发现:水溶液中存在2种窄分布的粒子,且聚合物质量浓度在 $0.02 \sim 2 \text{ kg/m}^3$ 范围内变化时,粒子的大小不变。他们认为小粒子(流体力学半径约为20 nm)是正常的胶束,大粒子(流体力学半径约为65 nm)则是由几十个胶束组成的松散的胶束聚集体。

Alexandridis和Holzwarth^[25]采用差示扫描量热法研究外加盐对PEO-PPO-PEO三嵌段双亲聚合物的水溶液性质的影响,研究结果表明:外加盐对该双亲聚合物水溶液性质的影响与所加盐的离子半径及溶解热有关。

Nakano等^[8]通过小角X射线散射、小角中子散射技术研究了温度对双亲聚合物在水中胶束化行为的影响,结果发现:通过改变溶液温度可实现球状胶束到盘状胶束的转变。

Yu和Eisenberg^[26]借助透射电子显微镜研究了亲水段(PEO)长度对PSt-PEO两嵌段共聚物水溶液中的聚集体形态的影响,结果表明:随着亲水段长度的增加,聚集体的形态会经过囊泡状—棒状—层状—正常球状胶束的转变。

张晓宏等^[21]利用荧光探针技术研究嵌段结构对双亲嵌段共聚物水溶液行为的影响,结果发现:PEO-PPO-PEO三嵌段共聚物比PPO-PEO两嵌段共聚物更易于形成胶束体系,而两嵌段共聚物则易于发生凝胶化。

2.2 双亲聚合物胶束的增溶作用

双亲聚合物在选择性溶剂(即对其中一组分为良溶剂,而对另一组分为不良溶剂)中具有与低分子质量表面活性剂类似的性质,可形成胶束,因而对一些在溶剂中不溶或溶解性不好的有机物具有增溶作用。不同极性的有机物在双亲聚合物溶液中的增溶机理也不同。

Vauthey等^[27]借助静态顶空气相色谱法研究水溶性的芳香族化合物在PEO-PPO-PEO水溶液中的增溶现象,结果表明:被增溶物的增溶量及其在聚集体-水两相中的分配系数随被增溶物在水相中自由浓度的增加而减小;其中亲水性强的被增溶物具有的分配系数低,疏水性强的被增溶物具有的分配系数高,且它们的分配系数均比非极性被增溶物的低。他们认为不同亲水性的被增溶物在聚合物溶液中的增溶方式不同:亲水性低的被增溶物,在低浓度时首先渗透到胶束核内取代核内的水,在较高浓度时则在胶束壳的“栅栏”处增溶;亲水性高的被增溶物由于对胶束核的亲合力弱,其增溶首先发生在胶束壳的“栅栏”处;出现在“栅栏”处的增溶作用的大小及分配系数的高低与被增溶物在水中的自由浓度无关。

Gadelle等^[28]借助顶空气相色谱法研究非极性芳香族化合物在不同双亲聚合物(不同聚合度的PEO-PPO-PEO或PPO-PEO-PPO)水溶液中的增溶现象,结果发现:对于同一种被增溶物,分子质量高、疏水性强的双亲聚合物具有较高的增溶量,而分子质量低、疏水性差的双亲聚合物,其增溶量是聚合物浓度的函数;芳香族化合物在聚合物水溶液中的增溶程度不仅依赖于其在溶剂中的溶解度,而且在很大程度上还取决于聚合物的结构、PEO与PPO的比率及聚合物的分子质量,有的情况下还取决于聚合物的浓度。

2.3 双亲聚合物在固/液、气/液界面的吸附行为

Muller等^[29]利用椭圆偏光法和反射法对一系列聚环氧乙烷-聚丙交酯两嵌段双亲聚合物在亲水硅土/水界面的吸附行为进行了研究,结果发现:与聚环氧乙烷均聚物相比较,双亲共聚物有较高的饱和和吸附,这显示出聚丙交酯嵌段对吸附的重要作用;此外,他们还研究了聚环氧乙烷-聚丙交酯两嵌段共

聚物在憎水硅土/水界面的吸附行为,研究表明:无论在水中还是在磷酸盐缓冲溶液中,该共聚物在憎水硅土/水界面的吸附量对共聚物组成的依赖性很小。此外,Miller 等^[30]利用中子反射法研究了在聚降冰片烯骨架上接枝聚环氧乙烷的双亲聚合物在空气/水界面的组织行为,结果发现:该双亲聚合物在空气/水界面的组织方式比所预期的要复杂得多。

3 展望

对双亲聚合物的研究工作始于 20 世纪 50 年代早期,经过多年研究,在合成及溶液性质方面取得了很大的进展。但由于这是一门跨学科的新兴领域,许多研究工作仍需进一步深入。如与双亲聚合物的合成及胶束动力学的研究相比,有关胶束热力学方面的研究就显得不足,这主要是由于难以得到双亲聚合物真溶液。此外,不断完善一些现有合成方法,尤其是近年来在分子领域被高度重视的 ATRP 聚合法,使其适用面更广、反应条件更温和,争取实现工业化生产,这将是今后研究的主要内容之一。

参考文献

- [1] Velichkova R S, Christova D C. [J]. *Prog Polym Sci*, 1995, 20(5): 819 - 887.
- [2] 徐祖顺,封麟先,易昌凤,等. [J]. *高分子材料与工程*, 1998, 14(4): 1 - 4.
- [3] 葛震,高保娇. [J]. *华北工学院学报*, 2002, 23(5): 346 - 350.
- [4] Hill A, Candau F, Selb J. [J]. *Macromolecules*, 1993, 26(17): 4521 - 4532.
- [5] 高保娇,杨云峰,酒红芳. [J]. *高分子学报*, 2001, (5): 608 - 612.
- [6] 赵勇,何炳林,哈润华. [J]. *高分子学报*, 2000, (5): 550 - 553.
- [7] Creutz S, Teyssié P, Jérôme R. [J]. *Macromolecules*, 1997, 30(1): 6 - 9.
- [8] Nakano M, Matsumoto K, Matsuoka H, *et al.* [J]. *Macromolecules*, 1999, 32(12): 4023 - 4029.
- [9] 张兆斌,应圣康. [J]. *高分子通报*, 1999, (3): 138 - 144.
- [10] Wang J S, Matyjaszewski K. [J]. *J Am Chem Soc*, 1995, 117(20): 5614 - 5615.
- [11] 袁金颖,魏高原,王延梅,等. [J]. *高分子学报*, 2001, (5): 625 - 628.
- [12] Zhang X, Matyjaszewski K. [J]. *Macromolecules*, 1999, 32(6): 1763 - 1766.
- [13] Even M, Haddleton D M, Kukulj D. [J]. *European Polymer Journal*, 2003, 39(4): 633 - 639.
- [14] Wang X S, Armes S P. [J]. *Macromolecules*, 2000, 33(18): 6640 - 6647.
- [15] Narumi A, Matsuda T, Kaga H, *et al.* [J]. *Polymer*, 2002, 43(17): 4835 - 4840.
- [16] Chong Y K, Le T P T, Moad G, *et al.* [J]. *Macromolecules*, 1999, 32(6): 2071 - 2074.
- [17] Okamura H, Tatatori Y, Tsunooka M, *et al.* [J]. *Polymer*, 2002, 43(11): 3155 - 3162.
- [18] Trifitaridou A I, Vamvakaki M, Patrickios C S. [J]. *Polymer*, 2002, 43(10): 2921 - 2926.
- [19] Ahmed S R, Bullock S E, Cresce A V, *et al.* [J]. *Polymer*, 2003, 44(17): 4943 - 4948.
- [20] 曹亚,李惠林,徐倍. [J]. *高分子学报*, 2001, (1): 3 - 7.
- [21] 张晓宏,吴世康,黄鹏程. [J]. *高分子学报*, 1998, (3): 332 - 331.
- [22] Valint P L Jr, Bock J. [J]. *Macromolecules*, 1988, 21(1): 175 - 179.
- [23] Alexandridis P [J]. *Macromolecules*, 1998, 31(20): 6935 - 6942.
- [24] Xu R L, Winnik M A, Hallett F R, *et al.* [J]. *Macromolecules*, 1991, 24(1): 87 - 93.
- [25] Alexandridis P, Holzwarth J F. [J]. *Langmuir*, 1997, 13(23): 6074 - 6082.
- [26] Yu K, Eisenberg A. [J]. *Macromolecules*, 1996, 29(19): 6359 - 6361.
- [27] Vauthy S, Leser M E, Garti N, *et al.* [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, 225(1): 16 - 24.
- [28] Gadelle F, Koros W J, Schechter R S. [J]. *Macromolecules*, 1995, 28(14): 4883 - 4892.
- [29] Muller D, Malmsten M, Tanodekaew S, *et al.* [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, 228(2): 317 - 334.
- [30] Miller A F, Richards R W, Webster J R P. [J]. *Macromolecules*, 2000, 33(20): 7618 - 7628. ■

上海康利实业有限公司

主要产品:配料秤;音叉料位计;配料配合一体机;失重流量秤;累计算量秤;包装秤;PVC 配混控制箱;双蛟龙加料机;微量添加器;气锤式料仓破拱器;树脂石粉配料等

电 话:021-36030603
66301195

威海新元化工机械厂

主要产品:CJK 型快开反应釜;CJ 型试验用普通反应釜;升降型反应釜;50~3 000 L 蒸汽、导热油加热反应釜;50~1 000 L 电加热反应釜;磁力驱动搅拌器

电 话:0631-5920709
5920710
13508911886