

从高分子相容性到大分子自组装

——一个科研攀登者的感言

◆ 江 明

非常高兴在复旦大学高分子科学系的博士论坛上与大家做一些交流,说说我近30年来的科研历程。有关的科学内容这里不想展开得很深,有兴趣的同学可以看我们的相关论文。这里主要谈一谈“论文背后的故事”,即做研究时我是怎样想的,思路如何形成的和自己做研究的一些亲身体会。

攀登之旅

我1955年进入复旦大学化学系学习。入学后不久,国家提出“向科学进军!攀登科学高峰!”的号召,这是鼓舞了我一生的口号。1958年我提前毕业,跟随于同隐教授创建高分子专业,那时我对前途充满憧憬,如饥似渴的打基础,学理论,做实验,梦想着与我国年轻的高分子学科一起快步成长。可从1960年代初开始,阶级斗争的弦越绷越紧,“白专道路”、“名利思想”的大棒接踵而至,我向科学进军的攀登之旅,还没有起步便夭折了。1966年“文革”爆发,我作为“反动教员”被“揪”了出来,不但失去了工作学习的机会,还失去了做人的权利。但残酷的精神折磨没有击垮我,我相信知识终有用的一天,故坚持自学了英语和高分子基础。

1978年十一届三中全会召开之后,国家命运大转折,也改变了我的命运。1979年春,作为改革开放后首批派出的访问学者,我到了英国利物浦(Liverpool)大学学习。从那时起,我的高分子科学研究才真正开始起步,那年我41岁,大学毕业已经18年了。

到英国后,我面临的第一个问题是选择科研课题。当时有两位老师希望我跟他们做研究,一位是班福德(C. Bamford)教授,英国皇家学会会员,自由基聚合研究领域的权威。我出国前读过他的著作。另一位是伊斯特蒙(G. Eastmond)教授,曾是班福德教授的学生,但名气比他低得多。伊斯特蒙教授的研究重点在多组分

聚合物方面,在当时这是一个新颖的研究方向,是发展高分子材料的重要新途径。其主要工作是把多种高分子物理混合或化学结合在一起,然后观察结构和性能的关系。我若选择班福德教授做导师,发表文章肯定没问题。但那时自由基聚合领域的基本理论已经确立,很难有大的发展,且国内已有很多人在这个领域工作。而多组分聚合物的研究虽然很不成熟,导师名气也不大,但在当时属于前沿领域,可能会学到更多的新东西,有助于回国开展工作。所以我决定跟伊斯特蒙学习。从此,我进入了高分子相容性的研究领域,现在回想起来,这是一次正确的选择。



江明在英国利物浦大学实验室里作核磁共振实验(1979年)

在利物浦大学我可以全身心地做科研了,这一天我企盼了将近20年。我的学习热情如久旱逢甘霖,一心想把从前失去的光阴补回来。我分秒必争地度过了对后来的工作、生活十分有意义的两年时光。1981年的春天,我在出国正好两周年的那一天回国了。

回到复旦就面临着自主选题,我希望继续研究“多组分聚合物的物理化学”。那时学校的研究条件还很匮乏,但校遗传研究所刚进口了一台非常好的电子显微镜(TEM),对研究多组分聚合物的微观形态非常有用。同时,我们教研室有几位老师正在研究高抗冲击性聚

江明:院士,教授,复旦大学高分子科学系,上海200433。

Jiang Ming: Academician, The Chinese Science Academy, and Professor, Macromolecular Science Department, Fudan University, Shanghai 200433.

苯乙烯(HIPS)等多组分聚合物材料,有合作的基础,所以我就决定以“多组分聚合物的物理化学”作为主要的研究方向。

在这个大方向上如何具体选题?这主要来自于对文献工作的深入思考。我对嵌段共聚物和均聚物的相容性(miscibility)问题特别感兴趣。嵌段共聚物含有A和B两种高分子链,它和均聚物A或者B放在一起是不是相容的问题非常有高分子特色。因为均聚物A和嵌段共聚物上的A链其实是完全相同的物质,从传统化学的观点来看,它们不存在不相容的问题,同样的物质当然无限相容。但对于高分子来说情况就不同了,因为嵌段共聚物本身形成“微相分离”,当加进一个均聚物时,会导致不利的熵变,它们就不一定无限相容。事实上,伊斯特蒙曾研究过一种结构比较复杂的高分子共聚物(ABCP),发现将均聚物A加进ABCP中,溶解度非常小。所以他认为,通常情况下均聚物与嵌段共聚物因不利的熵效应是不相容的。但是,一些日本学者也从实验上证实,当均聚物A的分子量低于嵌段共聚物AB中A嵌段的分子量时,它们就会相容,且溶解度非常大。

以上两种观点虽然都有实验事实的支持,但分歧是很清楚的,甚至是对立的,当时却没有人研究这分歧的原因。我通过对相关文章的仔细分析,发现双方的实验都没有问题,但隐约觉得问题可能出在双方实验中使用的共聚物的构筑(architecture)不同。因此我下决心要弄清楚这个问题。今天我体会到,文献上的分歧很可能就是一个新的生长点。

我利用自己研究组在合成上的优势,合成出各种各样构筑的高分子共聚物。先是合成了构筑很简单的接枝共聚物,即一根主链A上只带1~2根支链B。然后向这种共聚物中加入分子量较小的均聚物B,此时共聚物与均聚物的溶解度非常大,基本印证了日本学者的结论。然而当使用更加复杂的、多枝链的接枝聚合物时,就发现它与均聚物的溶解度很小。综合我们与前人的实验结果可以看出,共聚物的构筑是影响它们与均聚物相容性的很重要的因素,前人忽略了它。

然而,以上结果并不能完全令人信服,因为大家所用的聚合物都不相同。为了拿出更过硬的证据,我们进一步用阴离子聚合制备出结构确定的两嵌段、三嵌段和四臂星型共聚物,它们的化学组成完全一样,只是构筑不同,然后观察它们和均聚物的相容性。结果是两嵌段共聚物与均聚物的溶解度非常大,三嵌段的就低得多,而四臂星型的溶解度就很小了,规律性非常明显。综合所有这些结果,我们提出了“相容性的共聚物构筑效应”,即共聚物的构筑越复杂,它们形成微区的时候

构象限制就越大,因此和均聚物的相容性就越小。后来还做了一些统计力学理论工作,使这个结论得到理论支持。

1983—1989年间我们就这个主题在《聚合物》(*Polymer*)等期刊上发表了9篇系列文章。后来在《高分子科学进展》(*Progress in Polymer Science*)上发表了一篇评述文章,综合报道了这些结果。1987年,这项研究成果获得了“中国化学会高分子基础研究王葆仁奖”,后来又获国家教委科技进步二等奖。

那时获得的“王葆仁奖”奖金只有300元,但我很珍惜。王葆仁先生是高分子学界的老前辈,也是我国高分子科学的创始人之一,该奖是他在生前捐献1万元稿费建立的。有意思的是,我对王葆仁奖还是有“回报”的。王先生和我是同乡,都是扬州人,还是校友。他的墓地与我父母亲的毗邻,想不到他们竟在另外一个世界做了邻居。每次给父母亲扫墓的时候,我都要给王先生三鞠躬。祭拜先生时,我感慨很多。今天看来,王老的安息地过于简朴,墓碑高仅及膝,碑文也已斑驳不清。清明时节,成群结队的扫墓人鱼贯而过,但想来已没有人知道,在这简朴到近乎寒酸的墓穴里,长眠着中国化学界的一代宗师。先生病危之时,没有想到为自己的安息地做些什么,却把积蓄都捐献出来,用于激励后生。像王老这样的学术前辈,我接触不少,对他们我深怀敬意,他们是我的人格榜样。

初战告捷,也促进了我研究风格的逐步形成,就是要在高分子物理和高分子化学两者之间的结合上下功夫。我不是真正的高分子合成化学家,但是为了高分子物理化学研究的需要,我们可以自己合成所需要的高分子,用来做进一步的研究。把这两者结合起来,就有了一个比较大的发展空间。

1980年代中后期,在多组分聚合物研究中出现了一个很重要的新兴方向,即通过引进“特殊相互作用”,特别是氢键提高共混物的相容性。这类工作比较适合我们的研究条件。我们可以合成各种各样的高分子,通过改变组分,把形成氢键的基团引进去。同时我们在研究方法上也有特点,当时我们已经较好地掌握了TEM,又熟悉荧光标记光谱法,完全可以把这个问题做得更深入一些,所以我们逐步转向这个方向。

这项工作开展得比较顺利,用多种方法对多种体系证实了同一个结论,即很少量氢键基团的引入就可以把本不相容的两种高分子变成相容。不过这只是对文献发表过的工作的延伸和拓展,创新不够。真正创新的东西源于后来荧光光谱法研究的结果。我们在两个不相容高分子共混物A和B中分别引入荧光能量转移给体和受体,结果发现,只要成氢键基团的摩尔含量

达到 2%, 共混物就从不相容转变成相容。荧光能量转移正如预料的那样, 跳跃到一个较高的水准上。

这个结论与电镜和热分析结果是一致的, 是一个很不错的成果。但如果我们仅仅满足于此, 就会失去后来更加精彩的文章了。对科学的好奇心促使我们要问, 如果再增大成氢键基团的含量会怎么样? 当含量达到 5%, 8%, 10%……, 会发生什么事情呢? 后来的实验发现, 在 5%~8% 这个范围内, 另一个新的突跃产生了, 这时能量转移比相容体系的还要高。即在这样的共混物体系里面, A 和 B 两种链之间的接触程度已经超过了相容体系。“比相容体系更相容”, 这是很难想象的, 所以这应该是一个全新的物理状态。

为了弄清楚这个发现的真谛, 我们研究了大量文献, 看到很多人在研究高分子络合物 (interpolymer complex)。例如, 聚环氧乙烷 (PEO) 的每一个链节上都有醚键, 而聚甲基丙烯酸 (PMAA) 的每一个链节上都有羧基。若把它们的水溶液混合, PMAA 羧基上的羟基就会和 PEO 的醚键生成氢键。由于每个链节之间都有这样的氢键作用, 两种高分子便形成“高分子络合物”, 并从水中很快沉淀出来。阅读文献给了我们很大启发, 虽然我们的体系不是每个链节上都有氢键基团, 但含量已达到一定程度, 很可能是形成了高分子络合物, 才使链间的非辐射能量转移比一般相容体系的大得多。

为了进一步证实这个观点, 我们又进行了 4~5 年的深入研究, 特别是和香港中文大学的吴奇教授合作, 用光散射方法作了定量研究。其结果归结到一个共同的结论, 即“随着氢键作用的增强, 不相容体系会转变为相容体系, 继而转变为高分子络合物”, 也就是产生了不相容-相容-络合的转变。这个结论实际上沟通了两个领域: 向不相容高分子中引入氢键作用, 使它变成相容体系, 这叫做“氢键增容”, 很多人研究过; 另外, 由于 A 和 B 两种高分子的每个链节上分别含有氢键受体和给体, 它们在溶液中会形成高分子络合物, 这也有很多人在研究。两个转变的驱动力都是氢键, 但两个领域的研究竟然互相独立, “老死不相往来”, 这是个很有趣的现象。我们的研究证明, 这两个现象的驱动力一样, 本质相同, 因而可以相互转化, 这就把两个相互独立的领域联系起来。我们就这个主题发了很多文章。特别是 1999 年在《高分子科学展望》(Advances in Polymer Science) 上发表了一篇评述, 详细总结了我们在这方面的成就。之后, 这些结论得到了他人愈来愈多的实验支持, 直到现在还被这个领域的工作者经常引用。这一成果于 1996 年获得了国家教委科技进步一等奖。

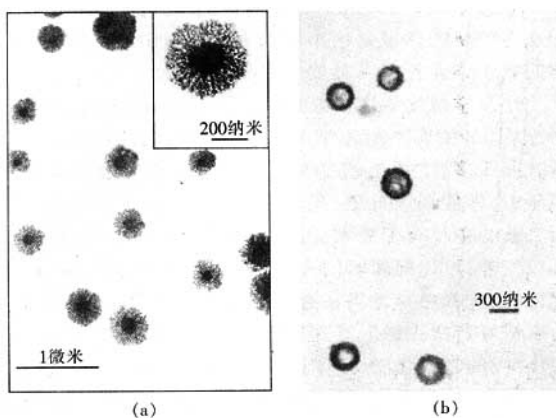
虽然我们对大分子络合物已进行了系统研究, 也提出了一些创见, 但大分子络合物有它自身的缺陷, 即

它不能形成规则的有序结构, 这大大限制了它的学术价值和应用价值。乍看起来, 无序是大分子络合物的固有本性。譬如说, 有 A、B 两种高分子, A 链上有很多质子给体基团, B 链上有很多质子受体基团, 当两种高分子放在一起的时候, 一个 A 链会与许多 B 链结合在一起, 一个 B 链也会与许多 A 链结合在一起, 这样势必形成一个无规聚集体。

说到有序结构, 在分子中研究得最透彻的就是嵌段共聚物的自组装 (self-assembly) 和胶束化 (micellization), 由此可以得到纳米核-壳结构, 有很好的应用前景。自 1990 年代后期开始, 我们就反复思考, 能不能通过高分子链的氢键络合作用实现分子间的规则组装呢? 这是一个挑战性很强的课题。经过多年实践, 采用分子设计和不同的组装途径, 我们实现了这个目标。现在我们能够用与文献完全不同的途径, 不用嵌段共聚物, 而通过不同均聚物或无规共聚物的络合实现“自组装”而获得纳米胶束结构了。

我们创造了一种全新的分子组装的“非嵌段共聚物路线”, 获得了所谓的非共价连接胶束 (NCCM), 结构与嵌段共聚物形成的胶束非常相似, 但它是一种全新的高分子胶束, 诞生在复旦大学。

最近我们又取得了一系列的重要进展, 如制备了很多在水相体系中的空心球和胶束结构, 它们具有环境响应特性, 这显然对开拓它们在生物医药方面的应用大有好处。我的同事陈道勇博士等提出的合成和自组装同步的路线发表在《大分子》(Macromolecules) 上, 受到了广泛的关注, 在该刊 2005 年发表的 1400 余篇论文中点击阅读频次居第二位。还有姚萍博士等完全



高分子胶束 (a) 和空心球 (b) 的透射电子显微镜照片 用非嵌段共聚物路线制备的高分子胶束的核壳之间没有共价键连接, 因而可先把壳层交联起来使胶束结构固定, 然后改变溶剂使核溶解, 随着核溶解并逐渐扩散出壳层就得到了空心球。

以天然高分子(多种蛋白质和多糖)组合制备胶束,发展了胶束化的绿色化学路线,应用前景一片光明。总之,我们的工作已形成了系统而独特的研究路线,受到国际同行很高评价。总结该项研究的论文发表在化学权威评述刊物《化学研究评述》(*Accounts of Chemical Research*)上。

第三阶段即“组装”阶段的工作,无论是创新性还是系统性都上了一个新台阶,这是我近30年的攀登之旅中登上的一個新高峰。

幸福之源

从1979年“攀登”之始,至今已有27年了。也许正是因为我曾走过“文革”那样悲惨和严酷的岁月,所以对今天来之不易且不断改善的研究环境十分珍惜,始终乐观愉快。下面说说我的快乐和精神享受来自何处。

首先是充分享受到自由选题的乐趣。我在复旦大学从事近30年的研究,这里的环境是宽松和谐的,领导从来没有直接干涉过我选题。课题选择完全是按照我自己的意愿来确定,是“好奇心”的驱使。从深究有兴趣领域的科学内涵以提炼出问题,并解决这个问题,这是最愉快的事情。可能有人会说,这样的话,大家都只想做这类研究,不愿去做开发、应用的研究,更没有人愿意到企业里从事研发工作了。其实这是多虑。因为这牵涉到很多得与失的关系。我们在充分享受自由选题的快乐的同时,也失去了不少。与同资历的在工业部门,特别是在外企从事研发的同行相比,我们的收入要少得多。我的学生,即使是刚获得博士学位的,如找到好位置,收入也要比我多。在国外也是如此。然而,那些在企业做研发的人,是享受不到我们这样的自由的,他们从事的研究课题是由市场或者老板决定的。所以,同学们将来毕业择业时就要考虑到这一点。

作科学研究要求不断创新,各种需要和新问题不断出现,迫使你不断地学习,“没完没了”,这样你就必须放弃很多,生活上的享受很自然要比别人少。这20多年中,即使在假日里,我也是忙得很。每次寒暑假开始之前心中早有了规划,因为这时在校的同学比较少,比较安静,可以抓紧时间完成几篇文章或多读一些书。即使如此,我总是觉得还有太多的知识要我去学,太多的事情等着我去做。直到最近,我还买了一套《基础生物化学》的教材自学,用于弥补自己知识的缺陷。

其次,快乐还来自于所谓的“成就感”。除了前面讲过的几个主要科研阶段所得到的成绩,我再举个例子。我们曾采用荧光光谱法研究含碳氟链的水溶性高分子的疏水缔合问题,选用芘(pyrene)接上很短的碳氟链,以此作为荧光探针。这项实验的结果非常好,但也有很

多难以解释的现象。为写论文,我一个人闷在家里十多天,集中精力钻研这个问题。在看了大量的相关文章后,逐渐了解和领悟了难点,直到豁然开朗,便一气呵成地写了一篇长文章,把问题都解释清楚了。这篇文章得到《大分子》杂志审稿人很高的评价,成为我发表的引用次数最高的研究论文。在澳大利亚开国际会议时,一位当时在英国留学看过这篇文章的博士第一次见到我,兴奋地告诉我读这篇文章的感受,我们“以文会友”,成了知音。他现在是国内一所大学的校长了。我们发明的这个探针后来被法国、日本的多个实验室相继应用,在各种不同的含碳氟链的微区体系里都获得了成功。这当然给我带来特别愉快的心情,这可能是从事其他职业的人难以享受到的一种快乐。

再有,快乐来自于真诚的合作。我与同行有好几次很成功的合作,或者说,我和同行的合作都很成功。这包括1980年代与东华大学谢涵坤教授在研究均聚物和共聚物相容性方面的合作。谢是理论物理学家,对高分子知之甚少,而我正相反。知识的互补加上合作的诚意必定导致成果。我和上海有机化学研究所的章云祥教授为研究水溶性高分子疏水缔合问题合作了好几年,双方把各自在高分子合成和物性表征方面的特长密切结合起来,产生了“协同效应”。至于和吴奇教授的合作就更多了,有十多年的历史,其中部分工作在2003年获得国家自然科学基金二等奖。有趣的是,我和吴奇虽然合作了多年,却没有一个课题是共享经费的,是共同的兴趣驱使我们在一起探讨研究。

我想,成功合作的关键是客观、公平地看待自己的贡献和他人的贡献。我鄙视“文人相轻”,崇尚“文人相知”,这是构造和谐科研环境的基础。如何做到“文人相知”?那首先要学会欣赏别人。当我看到同行的成绩,特别是青年学者们的成绩时,我真的很高兴。例如我的年



江明院士畅谈研究体会(2006年)

轻同事邵正中教授通过多年的研究实践,对蜘蛛丝和蚕丝性能差异的本质提出了全新的观点,并发表在《自然》(Nature)上。读这篇文章时,我想起当年于同隐先生开创这一方向时的高瞻远瞩,也体会到邵正中教授将研究合成高分子聚集态的观念和方法用于天然大分子时的匠心独运。如此欣赏他人的论文,心中充满了愉悦,如同聆听一首美妙的乐曲。

愉快的心情还来自我和学生们多年的相处。在我们课题组学习过和在学的硕士生、博士生已过半百,以上所讲的成绩,都是他(她)们努力的结果。多年来和学生们一起发现问题,讨论问题,促使我努力地思考,所以即使到现在,我还能保持着年轻人的思维方式和状态。我所带的学生是一个优秀的群体,跟他们相处,共享研究成果,确实是件非常愉快的事情。

关于为什么能保持快乐,我已讲了许多,但还有最根本的、可以说是不言自明的一点就是,我见证了我们的国家近30年的巨变,伴随她从深渊中挣扎出来,一步步迈向光明。记得多年前我国高分子科学的开拓者之一钱人元院士对我很感伤地说,1978年,国际高分子权威,诺贝尔奖获得者美国的弗洛里(P. Flory)教授来中国访问回国前,钱先生要求他对中国的高分子研究做个评价时,他竟然说“中国没有高分子研究”。如今,中国大陆学者在《高分子科学的国际最权威刊物》《大分子》上发表的论文数已近10%,在《聚合物》等几个最主要的高分子刊物上发表的论文数已占四分之一以上。这是何等巨大的变化呵!我见证了我国的化学研究从世界垫底到今天成为发表化学论文的世界第三大国,也为此流了汗水,这是真正的幸福之源。

经验之谈

最后总结几点做研究的体会。

第一要做到“借鉴联想,为我所用”,这是非常重要的。有一句广告语是,没有联想就没有世界。实际上,借鉴联想也是创新思想的源泉,没有联想也难有好的科研。同学们学过的基础知识都差不多,但是为什么有的人研究做得比较好,有的做得就不是那么好?这很大程度上取决于是否拥有借鉴联想,灵活运用的方法和能力。在《高分子科学》的研究中,借鉴联想开创新成就的例子很多。近年来,最突出的例子就是原子转移活性自由基聚合,这是高分子合成中具有革命性的成就。然而这个反应不是高分子科学家发明的,而是把有机化学中的原子转移碳-碳形成反应移植到高分子聚合反应的结果。再如,美国的莫拉韦茨(H. Morawetz)教授是最早使用非辐射能量转移荧光标记法来研究高分子相容性问题的,这是一种非常有效的方法。前面讲到,我们也

成功地用过。其实这一方法在生物科学里早已经使用了,是莫拉韦茨的借鉴联想,推进了高分子共混物的研究。更早些时候,在嵌段共聚物研究之初,日本学者首先把在生物学研究中经常使用的四氧化钨染色法运用到高分子的电子显微镜研究中,从而使人们“看见”了热塑性弹性体的微观结构,贡献很大。这个技术至今仍广泛应用。

我们在研究工作中几次研究方向转折得比较好,从而获得较好的发展,也和这个借鉴联想有关。从“氢键增容”发展到“不相容-相容-络合”转变,就是借鉴联想了文献中大量关于大分子络合物研究的结果。我们能进一步从一般的大分子络合物研究发展到络合导致规则组装,则更是借鉴了人们关于嵌段共聚物自组装的成就。“他山之石,可以攻玉”,的确如此。

第二是“抓住一点,捕捉光明”。科学研究的成果如果都符合预期,那至多只是“还好”,不算是突出的,优秀的。很多重要的成果都是在解决所谓的疑点、异常和矛盾当中获得的。例如我们多年前的研究偶然发现,离子化程度非常低的高分子(亦称做离聚物),如聚苯乙烯,即使只含有1%的羧基,滴加到水里也不会沉聚,而是形成稳定的几十纳米大小的颗粒,使溶液呈现出微弱的蓝色乳光。这就是疑点,因为这里99%的组分都是完全疏水的。我们抓住这个疑点不放,变换实验条件,研究了各种各样的离聚物,特别是用光散射方法深入研究,经过几年努力,终于将一个偶然发现上升为普遍的规律性的方法,也就是“微相反转制备无皂纳米粒子”。这就是“抓住疑点,捕捉光明”。

最后一点是“继承传统,与时俱进”。如前面讲的,我的工作的三个主要阶段都是相互关联的。研究新问题时,我们不是完全放弃原有的工作,另起炉灶,而是在先前工作的基础上一步步发展,不断深入。经过20多年的积累,我们终于在大分子组装方向取得了高水平的成就。


近日我在北京拜望了大学时的老师吴征铠院士。吴老今年已93高龄,坐在轮椅上询问我的经历和成绩。高兴之余为我题写他的诗作,末句为“暮年征蜀道,正值小阳春”。作为学生的我,已年逼古稀,仍在“蜀道”攀行。老师的鼓励,如盎然春意,激励着我和同学们一道向更高峰前进。

(本文系根据江明院士在复旦大学高分子科学系博士论坛上的演讲整理而成,并经作者同意发表。)

关键词: 研究体会 高分子相容性 自组装

从高分子相容性到大分子自组装——一个科研攀登者的感言



作者: [江明, Jiang Ming](#)
作者单位: [复旦大学高分子科学系, 上海, 200433](#)
刊名: [科学 \(上海\)](#) 
英文刊名: [SCIENCE](#)
年, 卷(期): 2007, 59(1)
被引用次数: 0次

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_kx200701002.aspx

授权使用: 复旦大学图书馆 (fddx1wxsjc), 授权号: 888c9c73-9708-4771-9746-9e3d00c5d84a

下载时间: 2010年11月29日