

庆祝颜德岳院士80华诞专辑

前言



颜德岳教授，高分子化学家。1937年出生于浙江永康。1961年南开大学物理化学本科毕业；1965年吉林大学高分子化学研究生毕业；其后继续在吉林大学工作一年(借调)；1966 ~ 1971年华东化工学院有机系塑料研究室助教；1972 ~ 1979年上海化工学院四川分院有机系助教；1980 ~ 1984年同济大学化学系讲师、副教授；1984 ~ 至今上海交通大学应用化学系、化学化工学院副教授、教授；1991 ~ 1992年意大利Genova大学访问教授，1993年德国Mainz大学客座教授，2002年比利时Leuven天主教大学授予自然科学博士学位，2005年当选中国科学院院士。

20世纪60年代初，颜德岳作为唐敖庆先生的研究生，在数理基础知识方面受到了一定的训练。接着在吴邦瑗、沈家骢先生的指导下研究极性单体的阴离子型聚合反应。在华东化工学院期间，他曾担任某军工项目的课题组长，在实践中比较全面地学习了高分子化学的知识和技能。1971年底，颜德岳被派往大三线“支内”。1978年12月中共十一届三中全会后，他开始自选题目，准备做一些力所能及的理论研究。高分子作为一种材料，性能与结构的关系是永恒的主题。高分子的结构是多层次的，高层次的结构依赖于低层次的结构，第一层次结构(高分子链的化学结构和多分散性)又依赖于聚合反应机理，而聚合反应动力学是关联高分子化学结构和聚合反应机理的桥梁。根据上述思考，他选择聚合反应动力学作为研究工作的切入点。



1996年仲夏与唐敖庆先生在一起

聚合反应是大量单体分子相互连接成一定数量大分子的过程。这一过程是随机的，因而有同分异构和同系列现象。前者使高分子链具有不同的构型，后者导致聚合物有一定的分子量分布（这是高分子区别于小分子的重要特征）。根据聚合反应机理和质量作用定理列出的动力学微分方程组可以定量描写聚合反应过程。高分子科学的前驱者Flory等早就通过统计方法和动力学方法解决了缩聚反应产物的分子量分布问题。对于加聚反应，Flory只用动力学方法处理过瞬时引发的活性聚合反应，得到Poisson分布。当加聚反应涉及链终止和链转移时，动力学微分方程组变得颇为复杂，很难求解。为了把问题简化，Bamford等提出了稳态假定，即在自由基聚合反应初期，各种链自由基的浓度保持不变。于是动力学微分方程组就变为代数方程组，容易求解了。20世纪50年代末，唐敖庆先生建立了聚合反应的统计理论。后来沈家骢先生又进一步发展了该理论。颜德岳在吉林大学求学时，得知唐先生曾经希望撤销稳态假定，严格求解动力学微分方程组，将其结果与统计理论相互印证。然而直到20世纪70年代，聚合反应动力学的稳态理论依然被广泛采用，非稳态理论的研究只有较小的进展。例如，

1958年, Gold研究了有链引发过程的活性聚合反应, 得到了改进Poisson分布; 70年代, Höcker报道了遥爪聚合物的分子量分布函数. 70年代末和80年代初, 颜德岳与合作者在前人工作的基础上, 利用线性微分算子法和图论方法(由江元生先生指导)处理了比较复杂的活性聚合反应, 例如萘-钠引发和多官能度引发剂引发的阴离子型活性聚合反应, 以及单体链转移对分子量分布的影响等. 同时, 他还用动力学方法处理了烯类高分子的序列结构问题. 这一阶段的工作都发表在国内学术刊物, 如《高分子通讯》、《科学通报》、《中国科学》和《高等学校化学学报》等. 初试成功之后, 他把下一步研究目标对准最简单的自由基聚合反应, 即“等离子引发后聚合”. 该聚合过程是瞬时引发的, 有3种基元反应: 链增长、歧化链终止和偶合链终止. 非活性聚合反应动力学微分方程组的求解是一道长期悬而未决的难题, 经过仔细推敲, 颜德岳提出了一种新的变数代换, 问题迎刃而解. 此后, 他和研究生袁萃明用不同的变数代换或隐函数方法研究了自发链终止、杂质链终止、自发链转移和杂质链转移等基元反应对产物分子量分布及其它分子参数的影响. 这些基元反应在阳离子型聚合中较为常见. 隐函数法也适用于处理自由基聚合反应. 他和学生胡孝东用非稳态法处理了位异构聚合物的序列结构和分子量分布问题. 他和本科生张明福应拜耳公司研究人员的请求, 建立了脉冲激光引发自由基聚合的非稳态动力学理论. 他和周志平提出针线穿纽扣模型, 处理了双烯烃的活性聚合反应, 推导了凝胶化临界条件和凝胶前分子量分布公式. 1996年颜德岳再次应Müller教授邀请去Mainz大学短期工作, 发展超支化聚合反应动力学理论. 他很快列出动力学微分方程组, 求解得到平均支化度、分子量分布函数及其它分子参数的解析表达式. 之后, 颜德岳和周志平又解决了超支化聚合反应中存在的一些复杂理论问题, 解释了实验现象. 除了比较系统地发展了聚合反应动力学的非稳态理论, 周志平和颜德岳还结合高分子构型统计方法和旋转异构态模型, 针对具有同分异构的高分子链, 发展了高分子构型-构象统计理论. 该理论对PMMA均方末端距的数值计算结果和文献上的实验数据相符. 对于带侧基或主链含杂原子的大分子, 他们按照严格的物理定义和旋转异构态模型推导了均方回转半径的普适公式.

在Flory的Poisson分布中, 自变量是平均聚合度, 其物理意义非常清楚. 而Gold和Höcker的分布函数, 其自变量物理意义不明, 很难用来定量估算相关聚合物的尺寸分布曲线. 颜德岳将各分子参数公式中的同一自变量与聚合反应条件及单体转化率联系起来, 建立了它们之间的定量关系, 从而可以预测各种分子参数的数值在整个聚合反应过程中的变化. 这些工作为聚合物的分子设计提供了一定理论指导, 也有助于聚合过程控制. 颜德岳对聚合反应动力学非稳态理论的研究持续了二十余年, 自1983年开始在国际学术刊物发表文章, 随后3年在<J. Chem. Phys.>和<Makromol. Chem.>等刊物发表学术论文18篇. 1993年春, 他受邀成为德国<Die Makromolekulare Chemie - Theory and Simulations>(现名<Macromolecular Theory and Simulations>)杂志的编委. 他的“聚合反应动力学非稳态理论模型”, 获得1998年上海市科技进步奖(基础研究类)一等奖, 1999年国家自然科学四等奖.

在研究过高分子第一层次和第二层次的结构问题之后, 颜德岳打算对聚集态结构进行探索. 为此, 90年代初他去Genova大学Alfanzo教授的实验室, 学习高分子结晶. 回国后他力图学以致用, 但没有必要的设备. 后来学校买了一台时间分辨可变温红外光谱仪, 他和学生朱新远就用它来研究聚丙烯熔体结晶, 发现在降温过程中聚丙烯 3_1 螺旋不断增长, 到11个结构单元时就发生相分离并结晶. 这是



1994年和<Makromol. Chem.>杂志同仁共度圣诞节. 左一是编辑Bernd Jung, 左二是Aachen大学教授、主编Hartwig Höcker

首次观察到相分离诱导结晶的实验现象。由于当时研究条件的限制，他不得不重新考虑以后的研究方向，正值此时他的老朋友Müller教授给他发来了邀请函，于是就有了前面提到过的在Mainz大学建立超支化聚合反应动力学理论的故事。回校后，他开始建立高分子合成实验室，布局超支化聚合物的合成。超支化聚合物的主要合成方法之一是AB₂型单体的缩聚反应，所用单体大多数都由研究者自行制备。为了解决这个问题，有人发展了“A₂+B₃”方法来合成超支化聚合物。含两个官能团的A₂单体和含三个官能团的B₃单体都容易商业化得到，因此在合成上更为便捷，但缺点是这个方法会在反应的后期不可避免地发生凝胶化，因此反应难以控制。在90年代末，颜德岳和DSM公司独立提出了超支化聚合物的新合成方法，利用不同基团的不等反应活性，发展了用商品化双组分单体原位生成AB₂型中间体从而大量制备超支化聚合物的多种方法，他和高超将其命名为“耦合单体对策略”(couple-monomer methodology)。以“A₂ + B'B₂”法为例，在两种单体发生反应时，若A₂中的一个A基团与B'B₂中的B'基团反应要快于或优先于两单体其它基团间的反应，则会原位生成AB₂型中间体，因此不需分离就可以进一步缩合生成超支化大分子。该方法既可以保证使用简单易得的商业化单体，又可以有效地避免凝胶化过程，因此得到了广泛的使用，成为超支化聚合物合成的经典方法之一。合成超支化聚合物的另一种途径是自缩合型加聚反应。颜德岳和王文新报道了电荷转移自缩合活性自由基共聚合反应，得到超支化交替共聚物。他们团队还和国外学者基本同步实现了氧杂环单体的自缩合开环聚合反应，并发现在这类反应中可通过催化剂和单体的摩尔比，或者反应温度来调控所得聚合物的支化度和结晶度，为超支化聚合物结构和性能的控制开拓了一条简便的途径。他们还率先实现了乙烯基和氧杂环基团的杂化聚合，合成了可控LCST(低临界溶解温度)的超支化聚合物。2004年，他和高超在<Progress in Polymer Science>上撰写综述，总结了他们在超支化聚合物合成方面的成果，该论文目前已经被引用1300多次。他们还主编了《超支化聚合物——合成、表征及应用》一书，该书是第一本关于超支化聚合物的英文专著。Eric Fossum在JACS专门撰文介绍了该书，指出“该书是从事支化聚合物研究人员的案头必备书”。

长期以来用于自组装研究的前驱体一般都具有规整的结构，如小分子、树枝状聚合物、线型嵌段共聚物等，而超支化聚合物是一类结构不规整的分子，其自组装研究长期处于空白。2004年初，颜德岳和周永丰首次实现了超支化聚合物在溶液中的自组装。采用两亲性超支化多臂共聚物在选择性溶剂中自组装得到直径约1 mm、长度为1.8~7.0 cm的宏观多壁管，相关工作在<Science>杂志发表。随后，他们陆续合成了多种两亲性超支化聚合物，并分别自组装得到了胶束、囊泡、纳米纤维、纳米管、微米管、大复合囊泡、网络管、物理凝胶等超分子结构，实现了超支化聚合物的多维多尺度自组装，并揭示了超支化聚合物自组装的机制，及其和线型嵌段共聚物相比在自组装研究中的独特性。从而证明超支化聚合物也是一类优秀的自组装前驱体，在国际上建立了超支化聚合物自组装这一新研究方向，并引领了该领域的发展。鉴于颜德岳教授团队在超支化聚合物合成和自组装方面的突出成果，他们获得了2007年度的上海市自然科学一等奖和2009年度国家自然科学基金二等奖。

自2010年以来，颜德岳和朱新远、黄卫一起研究了超支化聚合物及其组装体在生物医药领域中的应用，发现超支化聚合物及其组装体在药物载体、细胞成像、基因转染、蛋白输送等方面具有重要的应用价值。特别发明了超支化聚磷酸酯，该材料具有优异的生物相容性和生物可降解特性，其降解产物无细胞毒性，分子结构可设计性好，易功能化和自组装，在生物材料和药物载体领域颇有优势。最近，颜德岳教授提出了“两亲性药-药缀合物”的新概念，将已经用于临床或即将用于临床的水溶性小分子抗肿瘤药物和疏水性小分子抗肿瘤药物通过可生物降解的化学键或连结基团相连接，所得到的药-药缀合物具有两亲性，可以在水介质中自组装形成纳米粒子，该纳米粒子进入肿瘤细胞后会自发降解释放原药，从而达到杀死肿瘤细胞的目的。“两亲性药-药缀合物”具有精确的分子结构，载药量为100%，无需载体可实现纳米化和自传递，彻底解决了载体带来的众多问题，同时还有被动靶向作

用, 具有重要应用价值. 该项工作发表后Nature网站给予评价, 认为是非常重要的创新生物医药技术. 目前颜德岳团队正在利用“药-药缀合物”小分子纳米抗肿瘤药来逆转肿瘤细胞的多药耐药性.

颜德岳教授在原子转移活性自由基聚合(ATRP)方面也颇有建树. ATRP的常规配体(联吡啶及其衍生物)对健康十分有害, 而且价格昂贵. 他和朱申敏发现无毒、价廉的羧酸作为配体与铁离子络合能有效引发原子转移活性自由基聚合反应, 从而将ATRP拓展到了铁催化体系. 随后, 他和高超通过ATRP率先实现了碳纳米管表面的聚合物改性, 在碳纳米管表面原位接枝了聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、尼龙、多肽、超支化聚醚等一系列聚合物, 极大提高了碳纳米管在基体中的分散性能, 为碳纳米管增强高分子复合材料的高性能化提供了新思路. 颜德岳教授还在功能高分子的合成与开发方面开展了较多研究工作, 比如和肖谷雨一起发明了一系列高性能非氟质子交换膜; 和黄卫一起制备了多种高度可溶聚酰亚胺; 和李勇进等一起合成了一系列长烷基尼龙, 测定了其晶型、晶胞参数和晶型转变, 为后人实现长烷基尼龙的产业化提供了重要参考和依据.

颜德岳教授不仅是一名科学家, 也是一位优秀的教育家. 迄今他已经培养了70多名研究生, 其中有3名博士生获得了全国百篇优秀博士学位论文奖, 3人获国家杰出青年基金. 2005年他还和印杰等人共同获得国家级教学成果二等奖. 颜德岳教授生活朴素, 为人谦虚诚恳, 然而他对科研工作的要求却十分严格, 他常教导学生要有科学家的良心、原则和毅力, 要富有理想, 并对工作充满激情. 现在颜德岳教授虽然已经年届八十, 依然奋斗在科研的第一线, 依然雄心勃勃, 争取实现抗肿瘤药物的临床转化, 真可以说“老骥伏枥, 志在千里”. 正是他这种对科研的狂热爱好精神, 激励了一批又一批年轻学生, 得到了学生和同仁的爱戴和尊重.

我们感谢颜德岳教授长期以来为国内外高分子科学界, 特别是在聚合物反应动力学、超支化聚合物和超分子自组装领域做出的重大贡献, 赞赏他50多年如一日在科研上默默奉献的精神, 感谢他对年轻一代不遗余力的提携. 我们及众多高分子学界的同仁谨以这期专辑祝贺颜德岳教授80华诞, 并衷心祝愿他健康长寿!

最后, 我们要感谢《高分子学报》编辑部对这个专辑从设计、构思、约稿、编排、出版等方面做出的贡献; 感谢为专辑踊跃投稿的各位高分子同仁, 各位学者围绕树形聚合物的合成、自组装和应用阐述了最新的研究成果, 展示了国内高分子界在相关领域中所取得的重要进展; 感谢专辑审稿人的辛勤付出, 他们的真知灼见为专辑水平的提高提供了重要帮助! 谨以本专辑内容对在树形聚合物研究方面做出成绩的前辈学者们表示敬意, 希望该专辑能对从事相关领域研究的读者们提供有益的参考.



张希 教授
《高分子学报》主编



刘冬生 教授
《高分子学报》副主编



周永丰 教授
专辑客座编辑



高超 教授
专辑客座编辑