

润物无声，启迪创新 ——从“冷冻聚合制备高分子量聚合物”综合实验谈起

金邦坤¹, 何卫东^{2,*}

¹ 化学国家级实验教学示范中心(中国科学技术大学), 合肥 230026

² 中国科学技术大学高分子科学与工程系, 合肥 230026

摘要: 冷冻聚合是一种新发展的聚合反应实施方法, 其聚合温度低于反应介质的凝固点, 聚合场所为冻结聚合体系中的液相微区, 液相微区的体积百分数约为10%。因为聚合温度低、液相微区的单体浓度很高, 所以冷冻聚合是制备高/超高分子量聚合物的有效方法。本实验分别实施丙烯酰胺和丙烯酸冷冻聚合, 通过改变冷冻聚合条件调控聚合物的分子量, 使用稀溶液黏度法测定所得聚合物的分子量。通过该实验, 帮助学生理解自由基聚合分子量控制的基本原理, 学会灵活运用Mayo方程, 引导学生关注实验细节、掌握实验技巧、学会实验设计。

关键词: 综合性实验; 冷冻聚合; 分子量控制; 超高分子量; 聚丙烯酰胺; 聚丙烯酸

中图分类号: G64; O6

Teaching and Learning of a Comprehensive Experiment on Synthesis of Ultrahigh Molecular Weight Polymers through Cryo-Polymerization

Bangkun Jin¹, Weidong He^{2,*}

¹ National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (University of Science and Technology of China), Hefei 230026, China.

² Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China.

Abstract: Cryo-polymerization is a newly developed polymerization technique. Its polymerization temperature is below the freezing point of the medium and the polymerization locus is indeed the liquid microphase (about 10%, volume percent) embedded in the frozen bulk. Due to the low polymerization temperature as well as the highly concentrated monomer in the polymerization locus, cryo-polymerization facilitates the preparation of (ultra)high molecular weight polymers. In this experiment, the cryo-polymerization of acrylamide and acrylic acid is performed separately, the molecular weight of the obtained polymer is modulated by varying polymerization parameters and determined by the dilute solution viscometry method. This experiment can prompt students to grasp the primary principle to control molecular weight of radical polymerization, utilize Mayo equation flexibility and learn some laboratory skills through watching out the experimental details, leading to acquisition of the ability to design experiment.

Key Words: Comprehensive experiment; Cryo-polymerization; Molecular weight control; Ultra-high molecular weight; Polyacrylamide; Poly(acrylic acid)

收稿: 2021-02-05; 录用: 2021-03-30; 网络发表: 2021-04-15

*通讯作者, Email: wdhe@ustc.edu.cn

基金资助: 2019年中国科学技术大学教学改革研究项目(2019xjyxm032); 2020年安徽省教学改革研究项目(2020jyxm2288)

实验课程是素质教育和人才培养必不可少的环节,相对于理论教学而言,实验教学是理论和实践的高度统一,综合性实验教学更应体现思维、技巧和创新的全面培养。在验证性和指导性的高分子化学实验教学中,学生能加深对理论知识的理解,熟悉高分子化学实验的特点,掌握基本实验操作和实验技能,锻炼实验现象的观察和分析,尝试解决实验过程中遇到的难题。然而,化学实验教学的终极目标是培养创新科研、解决关键科技难题的人才,因此综合性实验应该更加注重对学生综合科研能力的培养,引导学生根据实验目的进行实验内容和实验方案的设计、合理解决实验的技术难题,锻炼实验项目的整体设计能力。

众所周知,分子量是决定高分子性能的最重要结构因素。不同的聚合实施方法所生成的高分子在分子量大小和分布方面存在差异,源于聚合机理的差异,具体表现为分子量对聚合条件的依赖性。自由基聚合的常规实施方法为本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合和乳液聚合,它们的聚合机理有所不同^[1]。前三者遵从相同的聚合机理,分子量对聚合条件的依赖性都服从 Mayo 方程,除单体浓度外,凡是增加聚合速率的因素会导致聚合度的降低;溶液聚合和悬浮聚合的分子量较本体聚合的低。乳液聚合的机理独特,其聚合速率和分子量皆正比于乳胶粒子的数量,因此可以通过提高起始乳化剂的浓度同时提高聚合速率和分子量。微乳液聚合的乳胶粒子数量巨大,聚合可以在数十分钟内完成,分子量可高达数百万。依据 Mayo 方程并结合 Arrhenius 方程得知,对于绝大多数自由基聚合,产物分子量随温度升高而降低。

冷冻聚合(cryo-polymerization)是较新发展的聚合方法^[2],在体系冰点以下温度进行,聚合场所为整体冻结体系中的液相微区,存在冷冻富集效应。由于是低温聚合,因此它需使用活化能低的氧化还原引发,目前光引发和辐照引发也有报道^[3]。冷冻聚合具备两个特点:(1) 低的聚合温度在提高产物分子量的同时,避免链转移等副反应,因此冷冻聚合是获取高分子量聚合物的有效途径。例如,通过静态光散射测定真实分子量,冷冻聚合可以获得分子量高达 1.3×10^7 Da 的聚丙烯酰胺^[4],而反相微乳液聚合的分子量为数百万;(2) 聚合温度低于体系冰点,溶剂冰晶充当致孔剂,在聚合物微相之间形成贯穿开放甚至排列有序的孔道结构,因此冷冻聚合是获取多孔聚合物材料的新途径,在色谱介质、生物组织工程、催化载体等方面具有潜在应用^[5-7]。

1 实验目的

- (1) 理解自由基聚合分子量控制的理论依据,运用 Mayo 方程实现自由基聚合分子量的控制;
- (2) 了解不同自由基聚合实施方法的聚合物分子量大致范围,了解高分子量、超高分子量聚合物的制备和生产方法,理解聚合物分子量对聚合实施方法依赖性的理论基础;
- (3) 理解黏度法测定聚合物分子量的理论依据,科学使用分子量-特性黏数的经验公式,并进行黏度测定;
- (4) 利用现有仪器和其他条件,准确称取仪器精度范围外的微量试剂,合理完成实验操作。

2 实验背景和实验原理

聚丙烯酰胺和聚丙烯酸等水溶性高分子是精细化工产品,在许多场合下高分子量有利于高性能的获得。对于聚丙烯酰胺和聚丙烯酸而言,分子量高于 10^6 Da 称为高分子量,超过 10^7 Da 称为超高分子量。市售的高、超高分子量的水溶性高分子,往往通过疏水改性、离子改性以提高分子链之间的相互作用,获得很高的表观粘度,但不是分子量的真实体现^[8]。

微乳液聚合是制备高分子量聚合物的首选途径。对丙烯酰胺和丙烯酸这类水溶性单体而言,须实施反相微乳液(油包水型乳液)聚合,乳化剂用量为体系总质量的10%以上,这给产物的纯化带来困难。冷冻聚合是较新发展出的实施方法,聚合体系由单体、溶剂(水)和引发剂构成,作为反应介质的水对环境无污染,并且水的链转移常数很低。聚合场所是未凝固的液相微区,单体在液相微区富集,使得单体的实际浓度增加近10倍^[9],聚合过程中聚合物浓度也相应增加,高黏度延长了增长链自由基的寿命,这种冷冻富集效应在提高聚合物分子量的同时,也弥补了低温导致的聚合速率降低^[4]。

冷冻聚合通常以水作为反应接枝,除了合成高分子量的聚丙烯酰胺和聚丙烯酸等水溶性聚合物以外,还合成水凝胶和亲水性的吸附分离材料,水相冷冻聚合适用于大多数水溶性的烯类单体,前提是对应聚合物也溶于水。目前,冷冻聚合还被用于非水相的RAFT(可逆加成-断裂-转移聚合)等自由基聚合体系^[10],适用单体包括甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯和苯乙烯等油溶性单体,前提是对应聚合物也溶于油性溶剂。

由于冷冻聚合的场所是凝固溶剂中的液相微区,因此它是高浓度的溶液聚合,分子量控制的理论依据仍然是 Mayo 方程。

$$\frac{1}{\overline{X}_n} = \frac{(2-y)(2k_t R_i)^{1/2}}{2k_p[M]} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]} \quad (1)$$

其中 $\overline{X}_n$ 为数均聚合度, y 为发生偶合终止链自由基的分数, k_p 和 k_t 分别为链增长速率常数和链终止速率常数, R_i 为引发速率, C_M 、 C_I 和 C_S 分别为向单体、引发剂和溶剂的链转移常数, $[M]$ 、 $[I]$ 和 $[S]$ 分别为单体浓度、引发剂浓度和溶剂浓度。在上述参数中,速率常数、链转移常数和引发速率是温度的函数,因此温度对分子量有重要影响。冷冻聚合需采取氧化还原引发, $R_i = k_d[\text{Red}][\text{Ox}]$, k_d 为氧化还原引发的速率常数, $[\text{Red}]$ 和 $[\text{Ox}]$ 分别为氧化剂和还原剂的浓度。

黏均分子量(M_η)是表征聚合物分子量的重要参数,黏度法测定分子量不需要复杂仪器,方法简单易行,因此为产业界和实验室所常用。测定黏均分子量的理论依据是高分子稀溶液理论,将稀溶液的比黏度或增比黏度对浓度外推到零,得到特性黏数($[\eta]$),再根据 $M-[\eta]$ 的 Mark-Houwink-Sakurada 方程,得出分子量。高分子稀溶液为聚合物浓度低于临界缠结浓度的溶液,高分子的临界缠结浓度有很强分子量依赖性,分子量越高,临界缠结浓度越低。因此,测定高、超高分子量聚合物的特性黏数时,需保证聚合物溶液的浓度在其临界缠结浓度之下。

3 实验内容及实施方案

3.1 试剂和仪器

丙烯酰胺(AM),丙烯酸(AA),过硫酸铵(APS),过硫酸钾(PPS),四甲基乙二胺(TMEDA),抗坏血酸,超纯水(或蒸馏水),氯仿。所有试剂使用前应仔细纯化,这是获取超高分子量聚合物的关键。

聚合管(5 mL 或 10 mL,自制),烧杯、漏斗、量筒等常用玻璃仪器,电子天平,三通活塞,真空水泵,氮气钢瓶,低温反应器($\sim -30^\circ\text{C}$,可用冰箱或冷柜代替)。

3.2 实验实施方案

3.2.1 单体的纯化

可使用氯仿或水作为溶剂,利用重结晶法进行丙烯酰胺的精制。使用氯仿,收率高,纯化单体易干燥,纯度较高。但是,氯仿易挥发,重结晶母液过滤时易析出晶体,丙烯酰胺还有一定的皮肤过敏性。因此,应在通风柜中进行重结晶操作,使用一次性薄膜手套。过滤时,采取少量多次、保持母液温度和使用漏斗加热套等方式,保证过滤的顺利进行。在实验教学过程中,学生们还使用预热过的漏斗,随时更换,有条不紊地进行实验操作。重结晶母液也留给下组同学使用,在分组实验教学结束后才将母液倒入含卤溶剂废液桶,养成良好的节俭和环保习惯。

丙烯酸为水溶性、酸性单体,商品中含酚类阻聚剂。通过减压蒸馏的方法进行纯化,收集 $53-54^\circ\text{C}/(2.67\text{ kPa 或 } 20\text{ mmHg})$ 的馏分。

3.2.2 引发剂的选择和纯化

冷冻聚合在低温下进行,因此须使用氧化还原引发体系。对于丙烯酰胺的冷冻聚合,APS 和 TMEDA 的氧化还原体系是合适的。对于丙烯酸的冷冻聚合,TMEDA 作为还原组分是不合适的,原因是它与丙烯酸发生酸碱反应,降低 TMEDA 的还原能力,因此须使用抗坏血酸作为还原组分,配合使用 PPS 作为氧化组分。学生在了解 TMEDA 被氧化的机理后,就理解了上述选择的原因。

过硫酸铵和过硫酸钾用重结晶方法精制,抗坏血酸和 TMEDA 则使用新购置的。

3.2.3 聚合低温环境的获取

长时间保持恒定的低温环境，不是冰水浴或者低温盐浴所能达到的。在没有低温反应浴的情况下，冰箱的冷冻室或冰柜是获取低温环境的选择。此时，指导学生使用低温温度计或低温传感器，通过反复测量，确定和标出冰箱控制旋钮指针位置与冷冻室温度的对应关系。

3.2.4 痕量引发剂的准确量取

本实验须量取超出电子天平精度的微量引发剂，如何用精度为 0.1 mg 乃至 1 mg 的天平准确称取所需量的引发剂？学生们设计了两种方法，一是配制以 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 为单位的引发剂水溶液，再采用增量法称量；二是配制以 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 为单位的引发剂水溶液，再采用移液法获取。通过对比，学生发现前者更为方便。为了减少称量误差，并结合物料混合情况，学生通过计算选择出合适的引发剂溶液浓度，并计算出需要加入的引发剂溶液质量，列入表 1 中。每次实验课，授课教师讲明引发剂称量的质量和精度要求，具体过程由学生独立完成。

表 1 丙烯酰胺冷冻聚合的物料量和温度(实验记录一)

实验序号	AM/g	溶解单体的水/mL	APS 溶液/mL ^a	TMEDA 溶液/mL ^b	补加水/mL ^c	聚合温度
1	5.00	4.00				
2	5.00	4.00				
3	5.00	4.00				
4	5.00	4.00				
5	5.00	4.00				

^a APS 溶液的浓度：学生记录；^b TMEDA 溶液浓度：学生记录；^c 由聚合体系的总水量(5.00 mL)计算得到，学生记录

3.2.5 物料混合和封管

丙烯酰胺溶解于水会放热，而且 15% 质量分数的丙烯酰胺水溶液会发生自聚，短时间内溶液就失去流动性，这是学生在实验过程中观察到的。因此，单体溶液的配制也在低温水浴中进行，溶解单体的水应足量，引发剂溶液的加入次序应合理。有的学生先加入 KPS (过硫酸盐) 溶液、再加入 TMEDA 溶液到单体溶液中，结果发现混合溶液的黏度增加，单体在未冷冻前就明显聚合，对于这种明知是失败的尝试，授课教师不应该去阻止，应引导学生从失败中分析原因、吸取教训。

聚合管由球形容器和细长管组合成，加入不同物料须避免各溶液粘附于细管内壁。冷冻聚合结束，有些聚合管的管壁有凝胶物，球形容器中产物为非凝胶液体，这是加料不仔细的结果。在实验讲评和后期教学中，可以将不同外观的产品展示给学生观看，启发他们分析问题出现的原因。

聚合管不密封，聚合可正常进行，但是表层产物不透明，应弃去。正规的封管方式是熔融密封，但是过程较为复杂。学生们想出一些简单可行的密封方式，如聚合管端口处套小段橡皮管，橡皮管上加旋夹，聚合时旋紧。

3.2.6 特性黏数的测定

通过特性黏数表征聚合物分子量，其理论依据是高分子稀溶液理论，黏度测定须在稀溶液和极稀溶液中进行^[8]。所谓的稀溶液，是高分子浓度低于临界缠结浓度(C^*)的溶液，而 C^* 有很强的分子量依赖性。因此，在测定特性黏数之前，引导学生查阅相关文献^[11,12]，确定待测高分子溶液的起始浓度(C_0)。

3.3 实验内容

单体和引发剂的精制、单体和引发剂溶液的配制以及物料的混合，参见 3.2 节相关内容。

3.3.1 冷冻聚合

为了探讨引发剂浓度对聚合反应的影响，选择不同引发剂浓度进行系列实验，表 2 和表 3 分别为丙烯酰胺和丙烯酸冷冻聚合的参考试剂用量。

表 2 丙烯酰胺冷冻聚合的试剂参考用量

实验序号	AM/g ^a	蒸馏水/mL	APS/mg ^b	TMEDA/mg ^b
1	0.53 (1.49)	5.00	1.15 (1.00)	1.15 (1.98)
2	0.53 (1.49)	5.00	1.55 (1.35)	1.55 (2.67)
3	0.53 (1.49)	5.00	2.30 (2.00)	2.30 (3.96)
4	0.53 (1.49)	5.00	3.45 (3.00)	3.45 (5.94)
5	0.53 (1.49)	5.00	4.60 (4.00)	4.60 (7.92)

^a 括号内数字为聚合体系中丙烯酰胺的浓度, 单位为 mmol·mL⁻¹;^b 括号内数字为聚合体系中 APS 或 TMEDA 的浓度, 单位为 10⁻³ mmol·mL⁻¹

表 3 丙烯酸冷冻聚合的试剂参考用量

实验序号	AA/mL ^a	蒸馏水/mL	PPS/mg ^b	抗坏血酸/mg ^b
1	1.00 (4.91)	2.00	0.58 (0.71)	0.58 (1.01)
2	1.00 (4.91)	2.00	1.15 (1.42)	1.15 (2.18)
3	1.00 (4.91)	2.00	1.72 (2.13)	1.72 (3.26)
4	1.00 (4.91)	2.00	2.30 (2.84)	2.30 (4.35)
5	1.00 (4.91)	2.00	2.88 (3.54)	2.88 (5.44)

^a 括号内数字为聚合体系中丙烯酸的浓度, 单位为 mmol·mL⁻¹;^b 括号内数字为聚合体系中 APS 或抗坏血酸的浓度, 单位为 10⁻³ mmol·mL⁻¹

1) 丙烯酰胺的冷冻聚合。向 10 mL 聚合管中加入 0.53 g 丙烯酰胺和 4.00 mL 水, 在冰盐浴中溶解, 通过三通活塞通氮除氧 5 min, 加入计算量 TMEDA 溶液; 充分混合后再通氮, 加入计算量 KPS 溶液, 充分混合。必要时, 加水至总水量 5.00 mL。聚合管抽真空、密封, 在低温下(如-15 °C)聚合反应 24 h。封管时可以用止水夹将与封管连接的橡皮管夹紧, 也可以用酒精喷灯将玻璃管熔断。

2) 丙烯酸的冷冻聚合。丙烯酸的冷冻聚合不能使用 TMEDA 作为还原组分, 选择抗坏血酸与过硫酸钾组成氧化还原引发体系, 聚合过程和操作同上。

3.3.2 产物纯化

于室温下解冻聚合管, 产物因分子量高低差异呈透明的胶棒状或果冻状。从聚合管中取出产物, 用透析膜(截留分子量 3000 Da)在蒸馏水中透析, 除去未反应的单体和低分子量聚合物。使用冷冻干燥机脱水干燥透析后产物, 得到白色多孔状产物。另一后处理方式为沉淀干燥, 以足量水溶解透析后产物, 以丙酮作为沉淀剂, 进行沉淀分离, 沉淀物在 50 °C 真空干燥, 得到产物。

因本实验后续进行稀溶液黏度测量, 配制溶液时考虑溶解时间, 聚合物的分子量越高, 完全溶解所需时间也越长。如分子量达到千万的聚丙烯酰胺须用 50 倍以上的水, 完全溶解时间约一周。为节省实验时间, 本实验建议使用果冻状产物, 直接加水溶解冷冻聚合产物, 配制成合适浓度的稀溶液。

3.3.3 黏均分子量的测定

用稀溶液黏度法测定所得聚合物的分子量, 测定实验在本校高分子物理教学实验中进行, 具体步骤参阅相关教科书^[13]。为了消除分子链之间相互作用对溶液黏度测定的影响, 以 1 mol·mL⁻¹ 的 NaNO₃ 水溶液作为溶剂配制 0.001 g·mL⁻¹ 的聚丙烯酰胺溶液, 以 2 mol·mL⁻¹ 的 NaOH 水溶液作为溶剂配制出 0.001 g·mL⁻¹ 的聚丙烯酸钠溶液。根据文献, 聚丙烯酰胺和聚丙烯酸钠的 Mark-Houwink-Sakurada 方程如下:

$$[\eta] = 3.73 \times 10^{-4} M_{\eta}^{0.66} (\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})^{[14]}, \text{ 聚丙烯酰胺溶液}(1 \text{ mol} \cdot \text{mL}^{-1} \text{ NaNO}_3);$$

$$[\eta] = 3.38 \times 10^{-3} P^{0.66} (\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})^{[14]}, P \text{ 为聚丙烯酸的聚合度, 聚丙烯酸溶液}(2 \text{ mol} \cdot \text{mL}^{-1} \text{ NaOH})。$$

由于冷冻聚合产物分子量很高, 往往超过文献所给方程的分子量范围, 因此本实验黏均分子量的测定结果只能作为参考。凝胶渗透色谱也是测定聚合物分子量的有效方法, 但是聚丙烯酰胺和聚丙烯酸分子量的凝胶渗透色谱测定还是个挑战性课题, 使用静态光散射可以准确测定超高分子量的聚丙烯酰胺, 但是仪器昂贵、过程繁琐。

作为示例, 图 1 给出聚丙烯酸特性黏数 $[\eta]$ 对引发剂浓度、聚合温度的依赖性, 聚合体系配比为表 3 的实验 1, $[I]_0$ 为对应的过硫酸钾浓度($0.71 \times 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{mL}^{-1}$)。在该配比、 -12.5°C 聚合, 产物聚丙烯酸的溶液特性黏数 $[\eta]$ 有最高值 $0.714 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1}$, 由此计算出的黏均分子量 M_η 高达 $2.4 \times 10^7 \text{ Da}$, 超出方程的适用范围。

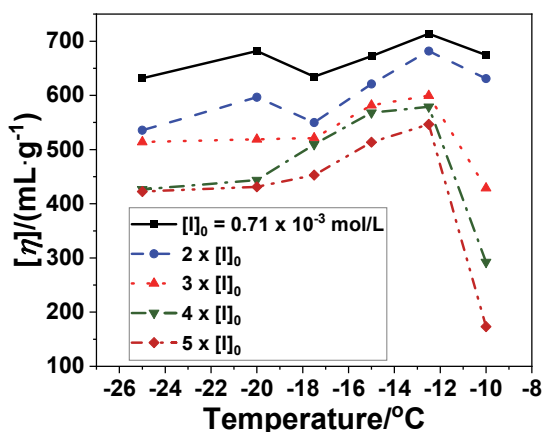


图1 聚丙烯酸的 $[\eta]$ 对聚合温度和引发剂浓度的依赖性

表3实验1, 其KPS浓度记为 $[I]_0$

4 实验思考和拓展

在整个实验课的教学过程中, 我们积极引导思考实验所涉及的理论知识和实验技术的问题, 鼓励他们提出解决方案并勇于实践, 通过实践验证自己的设想, 在实践中锻炼应用知识、提出问题、分析问题和解决问题的能力, 取得了良好的教学效果。

以下为本实验的思考题, 学生通过实践给出其中某些问题的解决方案。

1) Mayo方程对本实验的指导作用是如何体现的? 了解聚合方式与分子量大小及其分布的关系, 并用基础知识加以解释。(解答略)

2) 查阅文献, 理解冷冻聚合的特点, 分析其应用前景。(解答略)

3) 在实验过程中往往会遇到实验条件不齐全的情况, 结合本实验和其他高分子化学实验遇到的同类问题, 提出解决问题的变通方法。

解答举例: 丙烯酸单体的精制需减压蒸馏, 实验室能提供的减压设备是真空循环水泵, 学生观察到真空计读数不准确, 无缓冲装置时实验操作不易控制, 对此学生提出了行之有效的方法。搭好减压蒸馏装置后, 空抽检查气密性和水泵真空计的最高读数。加入待蒸馏单体后, 维持最高真空计读数, 缓缓加热, 直至液体沸腾、有馏分冷凝, 这样可以防止液体爆沸溢出。

4) 查阅资料, 加深对高分子稀溶液理论的了解, 阐明粘度法测定分子量对溶液浓度要求的理论依据。(解答略)

5) 本实验能够获得不同分子量的聚丙烯酰胺和聚丙烯酸。欲建立更宽分子量范围的 M_η - $[\eta]$ 的经验关系式, 还需完成哪些工作?

参考解答: 采用静态光散射等方法, 测定聚合物的绝对分子量, 这需要学生了解静态光散射测定分子量的原理、方法和适用性。

6) 如在聚丙烯酰胺中引入疏水组分,对测定产物水溶液黏度有什么影响?测定聚丙烯酸水溶液的浓度,二价金属离子(如 Ca^{2+})的引入会对测量结果产生什么影响?

参考解答:通过对高分子溶液性质的进一步理解,学生们知道黏度法表征分子量的溶液条件,明白分子链之间的相互作用会导致表观分子量的偏高。

参 考 文 献

- [1] 潘才元. 高分子化学. 第2版. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2012.
- [2] Lozinsky, V. I.; Okay, O. *Adv. Polym. Sci.* **2014**, *263*, 1.
- [3] Haleem, A. 冻胶材料的设计、制备和应用(博士学位论文). 合肥: 中国科学技术大学, 2019.
- [4] Wan, F.; He, W. D.; Zhang, J.; Ying, Q. C.; Chu, B. *Electrophoresis* **2006**, *27*, 3712.
- [5] Hixon, K. R.; Lu, T.; Sell, S. A. *Acta Biomater.* **2017**, *62*, 29.
- [6] Plieva, F. M.; Galaev, I. Y.; Mattiasson, B. *J. Sep. Sci.* **2007**, *30*, 1657.
- [7] Li, L.; Zhang, Y.; Liu, H. Y.; Wang, Y. F.; Xu, J. S.; Zhu, J. X.; Zhang, C.; Liu, T. X. *Nat. Commun.* **2020**, *11* (1), 62.
- [8] Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press: Ithaca, London, UK, 1953.
- [9] Kirsebom, H.; Rata, G.; Topgaard, D.; Mattiasson, B.; Galaev, I. Y. *Macromolecules* **2009**, *42*, 5208.
- [10] Sun, X. L.; He, W. D.; Pan, T. T.; Ding, Z. L.; Zhang, Y. J. *Polymer* **2010**, *51*, 110.
- [11] Viovy, J. L.; Duke, T. *Electrophoresis* **1993**, *14*, 322.
- [12] 周丹, 王延梅. 化学进展, **2006**, *18* (7/8), 987.
- [13] Ivanov, R. V.; Lozinsky, V. I.; Noh, S.; Han, S. S.; Lyoo, W. S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *106*, 1470.
- [14] 大森英三. 丙烯酸酯及共聚合物. 朱传繁, 译. 北京: 科学工业出版社, 1987.