

# PVP 在水/四氢呋喃混合溶剂中粘度的研究\*

任琳<sup>a</sup>, 朱平平<sup>a\*\*</sup>, 杨海洋<sup>a</sup>, 张劲<sup>b</sup>, 张士诚<sup>b</sup>

( a. 中国科学技术大学 高分子科学与工程系, 合肥 230026; b. 石油大学 石油天然气工程学院, 北京 102249 )

**摘要:** 采用高分子稀溶液粘度法研究了聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)在水(H<sub>2</sub>O)和四氢呋喃(THF)组成的混合溶剂中的粘度行为。结果表明, PVP 在由良溶剂 H<sub>2</sub>O 和非溶剂 THF 组成的混合溶剂中的特性粘数可以大于其在良溶剂 H<sub>2</sub>O 中的特性粘数, 并且随着 THF 含量的增加呈现先增大后减小的变化趋势。特性粘数的最大值出现在 THF 的体积分数约为 0.3 处, 而且无机盐 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的加入没有改变特性粘数的最大值位置, 但减小了特性粘数值。基于分子的基本特征和分子间的相互作用, 特别是考虑到混合溶剂中新的结构——包合结构的形成及其对溶剂性能的影响, 讨论了 PVP 的特性粘数和链尺寸的相应变化, 有力地说明了三元体系的性质是不能根据相应的二元体系的性质简单地通过线性加和的方法而得到。

**关键词:** 聚乙烯基吡咯烷酮; 混合溶剂; 粘度; 包合结构

中图分类号: O631.4 文献标识码: A

## Studies on Viscosity of PVP in Mixed Solvents H<sub>2</sub>O/THF\*

Ren Lin<sup>a</sup>, Zhu Pingping<sup>a\*\*</sup>, Yang Haiyang<sup>a</sup>, Zhang Jin<sup>b</sup>, Zhang Shicheng<sup>b</sup>

( a. Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026;

b. College of Petroleum and Natural Gas Engineering, University of Petroleum, Beijing 102249 )

**Abstract** The dilute solution viscometer is used to research the ternary solution of Poly( N-vinylpyrrolidone ) ( PVP ) in mixed solvents H<sub>2</sub>O/THF. H<sub>2</sub>O is the good solvent of PVP, and THF the non-solvent. The viscometric study indicates that the intrinsic viscosity  $\eta$  of PVP may be higher in the mixed solvents than in the pure solvent H<sub>2</sub>O and change with the variation of the volume fraction of THF,  $\phi$ . It is found that at first  $\eta$  increases slowly and then decreases rapidly with the adding of THF. A maximum value of  $\eta$  appears at  $\phi \approx 0.3$ , which decreases after the adding of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, but the value of  $\phi$ , at which the maximum value of  $\eta$  appears, varies relatively little. The change in values of  $\eta$  and coil dimensions in mixed solvents are discussed in terms of the molecular characteristics of the system and intermolecular interactions, especially in terms of the form of new structure—clathrate hydrate structure, and the relative influence upon the nature of solvent. It is stated that the properties of ternary systems ( polymer/mixed solvent ) might not be deduced directly from those of the binary systems composed of each component liquid.

**Keywords** Poly( N-vinylpyrrolidone ), Mixed solvent, Viscosity, Clathrate hydrate structure

## 1 引言

对溶剂 1/溶剂 2/高分子 3 三元体系的研究结

果表明, 混合溶剂( 溶剂 1/溶剂 2 )对高分子的溶解能力有时会明显优于纯溶剂<sup>[1-11]</sup>, 典型的有: 非溶剂/非溶剂体系<sup>[1,2]</sup>、劣溶剂/非溶剂体系<sup>[3-5]</sup>及良

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Anhui province ( 01044801 ).

\*\* Corresponding author, E-mail: zhupp@ustc.edu.cn Received 27 March 2003; in final form 28 October 2003.

溶剂/非溶剂体系<sup>[6-10]</sup>。Wolf 提出真正共溶剂应该是非溶剂与非溶剂的混合物<sup>[11]</sup>,但是目前仍然将出现上述情况的以上几种体系统称为共溶剂体系。

H<sub>2</sub>O/THF 是一组比较常见的共溶剂体系。在 H<sub>2</sub>O/THF/PS(聚苯乙烯)体系和 H<sub>2</sub>O/THF/PBPh(聚甲基丙烯酸对特丁基苯酯)体系中<sup>[6,7]</sup>, THF 是良溶剂, H<sub>2</sub>O 是非溶剂;而在 H<sub>2</sub>O/THF/PVP(聚乙烯基吡咯烷酮)体系中<sup>[8-10]</sup>, H<sub>2</sub>O 是良溶剂, THF 是非溶剂。PVP 分子的主链是憎水的,其侧基是亲水的。PVP 分子的这种双亲结构决定了 PVP 既可以溶解于水中,又可溶解于苯、甲苯、四氯化碳等严格除水的有机溶剂<sup>[12]</sup>以及由它们组成的混合溶剂中<sup>[13]</sup>。PVP 在混合溶剂中的尺寸随着混合溶剂组成的变化曾引起了人们的广泛关注<sup>[8-10,13]</sup>。Molyneux 和 Frank 用粘度法和光散射法研究了 PVP 分子在水以及水与几种有机小分子液体组成的混合溶剂中的尺寸随组成的变化<sup>[13]</sup>,发现 PVP 在混合溶剂中的尺寸要小于在水中的尺寸;然而, Gargallo 等人以及 Nordmeier 和 Lechner 的研究结果却与此相反<sup>[8-10]</sup>,认为在特定比例混合溶剂中 PVP 分子的尺寸会大于在水中的尺寸,这里存在着共溶剂现象。

对于高分子与混合溶剂组成的三元体系的进一步研究表明,两种溶剂分子间的协同作用也是极其重要的<sup>[14,15]</sup>,它不仅影响高分子在混合溶剂中的溶解性,而且还显著改变高分子溶液的热力学和流体力学性质等<sup>[3,6,16-18]</sup>,尤其是当不同溶剂分子间形成新的结构时,各种性质变化将更加显著。就 H<sub>2</sub>O/THF/PVP 体系而言, Gargallo 等认为<sup>[8,9]</sup>,在低 THF 含量的混合溶剂中, PVP 链将优先吸附水分子,而 Nordmeier 和 Lechner 的研究结果表明<sup>[10]</sup>,随着非溶剂 THF 含量的逐渐增加, THF 优先被吸附到 PVP 链上,然后才是水分子被吸收,出现选择性吸附参数的反转。有观点认为,选择性吸附参数的反转为溶剂 1、溶剂 2、高分子 3 的充分接触提供了机会,与混合溶剂对高分子链的最大溶剂化作用相对应<sup>[5]</sup>。因此,吸附参数的反转与共溶剂化作用似乎是相关联的现象。然而把产生共溶剂化的热力学条件<sup>[19]</sup>与出现选择性吸附参数反转的热力学条件<sup>[5,20]</sup>相比较,发现虽然它们经常有关联,但并不需要同时发生。MeCN + ClBu、MeCN + BuOH 和 MeCN + MeOH 都是 PMMA 的共溶剂<sup>[5]</sup>,但是只有在第一种混合溶剂中发生了选择性吸附参数的反转,在 MeCN + BuOH 中,非溶剂 BuOH 不被吸附,劣溶剂 MeCN 被吸附;

而在 MeCN + MeOH 中,劣溶剂 MeCN 不被吸附,而非溶剂 MeOH 却被优先吸附。然而吸附在分子周围的非溶剂不可能对高聚物产生溶剂化,更不会影响到高分子的尺寸。因此,在溶剂 1/溶剂 2/高分子 3 三元体系中,高分子对混合溶剂中某一组分的优先吸附或选择性吸附参数的反转可能不是高分子尺寸变化的主要原因,尤其是在高分子优先吸附非溶剂的情况下。

根据热力学理论<sup>[5]</sup>,选择性吸附决定因素为:两种溶剂摩尔体积的差异;两种溶剂与高分子亲和力的差异;溶剂分子间的相互作用参数。而高分子在溶液中的尺寸显然也取决于溶液中各种相互作用力的竞争,因此,我们认为应基于分子的基本特征、分子间的相互作用来考虑三元体系中高分子链的尺寸变化。本工作通过对 H<sub>2</sub>O/THF/PVP 体系的粘度研究,讨论了在 H<sub>2</sub>O/PVP 中不断地混入 THF 对溶剂分子与高分子间相互作用、PVP 的溶剂化程度以及链尺寸的影响,尤其是在 H<sub>2</sub>O 与 THF 间形成了新的结构——包含结构的情况下,还考察了无机盐的加入可能产生的影响。

## 2 实验

### 2.1 仪器及药品

恒温水槽、Ubbelohde 式粘度计(其毛细管直径为 0.55 mm)、秒表(1/50 s)。

聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)为 Sigma Chemical Co. 商业产品,其重均分子量为  $3.6 \times 10^5$ 。所用溶剂水为重蒸蒸馏水,四氢呋喃(THF)为分析纯,并作了进一步的纯化处理。

### 2.2 溶液及混合溶剂的配置

称取一定质量的 PVP 样品(准确至 0.1 mg),溶解后用 2 号玻芯漏斗定量转移到 25 mL 容量瓶中,然后将容量瓶置于恒温水槽中,稀释至刻度。H<sub>2</sub>O/THF、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液/THF 混合溶剂均按体积比配置,其中 THF 的体积分数记作  $\phi$ 。

### 2.3 纯溶剂和高分子溶液流过时间的测定

移取 10 mL 经过玻芯漏斗过滤的纯溶剂至粘度计中,恒温 10 min,然后测定纯溶剂的流过时间  $t_0$ 。将粘度计从恒温水槽中取出,倒出溶剂,烘干后,用移液管从容量瓶中准确移取 10 mL 溶液至粘度计中,用体积稀释法测定不同浓度  $C$  时高分子稀溶液的流过时间  $t$ 。高分子溶液的比浓粘度计算为<sup>[21]</sup>:

$$\eta_{sp}/C = (t/t_0 - 1)/C$$

### 3 结果与讨论

#### 3.1 PVP 在 $H_2O$ 和 $H_2O/THF$ 中的 $\eta$ 及尺寸

图 1 是 PVP 在水以及  $H_2O/THF$  混合溶剂 (THF 的体积分数  $\phi = 0.1$ ) 中的比浓粘度 ( $\eta_{sp}/C$ ) 对浓度  $C$  作图, 从图 1 中可以看出,  $\eta_{sp}/C$  和  $C$  之间满足线性关系. 外推到浓度等于零可以得到高分子的特性粘数  $\eta$ , 出人意料的是, PVP 在  $H_2O/THF$  中的  $\eta$  要大于在纯水中的  $\eta$ . 一般来说, 在 高分子溶液中加入非溶剂将会削弱溶剂分子与高分子之间的相互作用, 从而导致高分子线团收缩,  $\eta$  减小. 对 PVP 来说 THF 是非溶剂, 因此, 理论预测 PVP 在  $H_2O/THF$  混合溶剂中的  $\eta$  本来是应该小于 PVP 在纯水中的  $\eta$ . 可见, 混合溶剂的性质及其对高分子线团尺寸的影响是不能根据纯溶剂的性质简单地通过线性加和的方法得到. THF 的加入会破坏水分子因氢键相互作用而形成的网状结构<sup>[22]</sup>. 不仅如此, 在比例适当时, THF 会和水形成一种特殊的结构, Gough 称之为“包含结构”, 具体为 THF 分子被包裹在由水分子形成的十六面体或十二面体中, 其最稳定结构对应的计量关系为  $1:5 \frac{2}{3}$ . 如果 THF 和水果真形成了新的结构, 则 PVP 在  $H_2O/THF$  中的粘度就不能够根据 PVP 在相应单组分溶剂中的粘度, 通过推演的方法得到. 图 1 中, PVP 在  $H_2O/THF$  混合溶剂中的  $\eta$  之所以大于在纯水中的  $\eta$ , 可能正是和在混合溶剂中 THF 和水形成了包含结构密切相关. 由于, PVP 五员环上的羰基与水形成的氢键, 不仅增加了 PVP 分子的亲水性, 而且使得 PVP 分子的不同链段因水分子的存在而相互作用在一起, 水分子起了“桥梁”的作用<sup>[23]</sup>. Jellinek 和 Fok 认为与 PVP 分子作用在一起的水分子具有类似冰的结构<sup>[24]</sup>, Koltz 用红外光谱的方法进一步证实了这一点<sup>[25]</sup>. 水分子与 PVP 分子的这种相互作用一方面增加了 PVP 分子的亲水性, 另一方面可能又限制了 PVP 分子链的构象作进一步的扩展. 当 PVP 分子溶解在  $H_2O/THF$  中时, 由于 THF 和水分子形成了包含结构, 既“屏蔽”了 THF 分子的非溶剂性质, 又破坏了水分子在 PVP 分子链段间所起的“桥梁”作用, 使得 PVP 分子链取更加伸展的构象成为可能. 与此同时, THF 和水分子形成包含结构以后, 溶剂分子的尺寸变大, 当大尺寸的溶剂分子扩散到 PVP 分子链内部时, 其空间位阻效应将会促使 PVP 分子链取更加伸展的构

象, 因此 PVP 在  $H_2O/THF$  中的  $\eta$  要大于在纯水中的  $\eta$ .

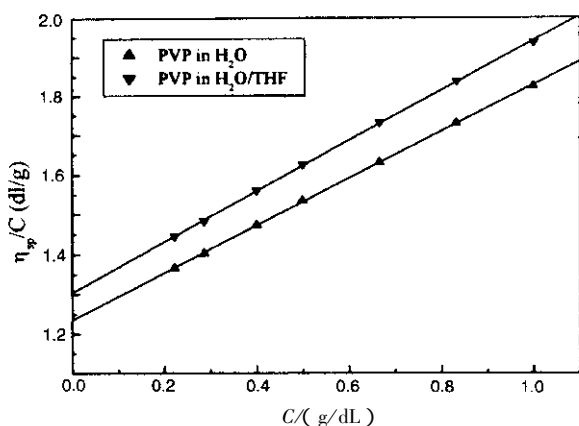


图 1 PVP 在  $H_2O$  及  $H_2O/THF$  中的  $\eta_{sp}/C$  对  $C$  作图 (THF 的  $\phi = 0.1$ )

Fig. 1 The plot of reduced viscosity versus concentration of PVP in both  $H_2O$  and the mixed solvents (THF with  $\phi = 0.1$ )

#### 3.2 $H_2O/THF$ 混合比对 PVP 的 $\eta$ 及尺寸影响

$H_2O/THF$  是非理想混合, 组成对混合物的性能有着重要的影响<sup>[26, 27]</sup>, 那么, 随着  $H_2O/THF$  混合比不同, PVP 分子在溶液中扩展的程度应该会有所改变. 图 2 为 PVP 在不同混合比  $H_2O/THF$  中的  $\eta_{sp}/C$  对  $C$  作图, 从中可以看出,  $\eta_{sp}/C$  和  $C$  之间满足线性关系, 外推到  $C = 0$  可以得到不同混合比  $H_2O/THF$  中 PVP 的  $\eta$ .

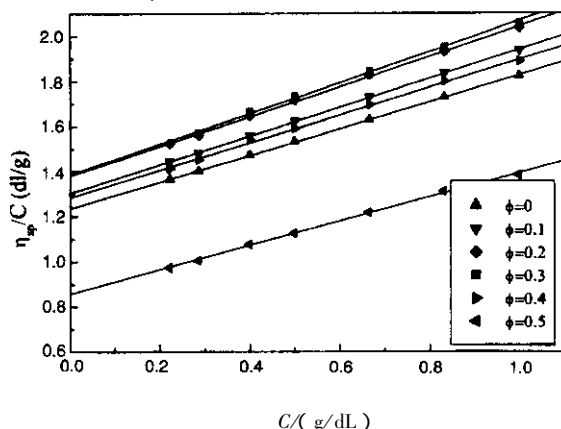


图 2 PVP 在不同混合比的  $H_2O/THF$  中的  $\eta_{sp}/C$  对  $C$  作图

Fig. 2 The plot of reduced viscosity versus concentration of PVP in the mixed solvents  $H_2O/THF$  with different volume fractions of THF

图 3 为 PVP 的  $\eta$  对  $H_2O/THF$  中 THF 的  $\phi$  作图, 从中可以看出, 随着  $\phi$  的增加, PVP 的  $\eta$  逐渐增加, 并且在  $\phi \approx 0.3$  时达到最大值, 之后随着  $\phi$  的进一步增加, PVP 的  $\eta$  又逐渐地减小, 并且最终低于

其在纯水中的 $\eta$ 。对此可做这样的解释:随着THF含量的增加,更多的水分子和THF形成包含结构,从而影响了高分子链内的“水桥”,同时大尺寸溶剂分子的空间位阻效应也使得PVP分子链构象更加扩展,这两者的共同作用导致PVP的 $\eta$ 随着THF含量的增加而逐渐变大。当THF的含量进一步增加,超过包含结构最稳定时对应的THF和水分子之间的计量关系后,因THF过量,非溶剂性质就会表现出来。因此,随着THF含量的进一步增加,PVP分子链收缩, $\eta$ 又会减小。

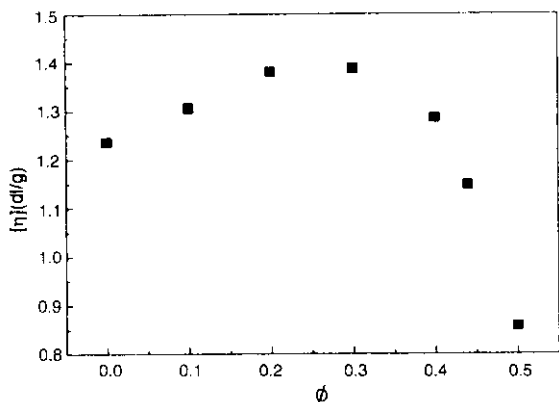


图3 PVP在H<sub>2</sub>O/THF中的 $\eta$ 对 $\phi$ 作图

Fig. 3 The plot of the intrinsic viscosity of PVP versus the volume fractions of THF in the mixed solvents H<sub>2</sub>O/THF

根据Gough的研究结果,包含结构最稳定时THF的摩尔分数为0.15,换算成体积分数是 $\phi = 0.44$ 。考虑到溶剂的结构发生变化时,其粘度必然会随之改变<sup>[28-29]</sup>,为此,我们测定了不同混合比H<sub>2</sub>O/THF的粘度,结果见图4。从图中可以看出,混合溶剂的粘度在 $\phi \approx 0.4$ 时达到最大值,与Gough的研究结果基本是一致的。由此可见,在 $\phi < 0.4$ 时,溶剂应该是由自由的水分子以及THF和水包含在一起形成的大尺寸溶剂所组成;在 $\phi > 0.4$ 时,溶剂应该是由自由的THF分子和大尺寸溶剂组成。而混合溶剂的粘度之所以大于纯溶剂的粘度可能主要是由于包含结构的形成增加了溶剂分子在流动过程中的内摩擦阻力。溶剂分子结构的变化不仅会影响体积、粘度的大小,而且会使得溶剂分子的扩散系数和松弛时间等性质发生显著改变<sup>[22-27]</sup>。

比较图3和图4可以发现,PVP分子链尺寸最大时对应的混合溶剂组成( $\phi \approx 0.3$ )与混合溶剂粘度出现最大时对应的组成( $\phi \approx 0.4$ )并不一致,可见,包含结构的形成对PVP分子在混合溶剂中尺寸

的影响实际上是非常复杂的。当THF的含量比较少时,包含结构的形成一方面破坏了水分子在PVP分子链段间所起的“桥梁”作用,使得PVP分子链取较伸展的构象成为可能,同时,大尺寸溶剂分子的空间位阻效应又使得PVP分子链取更加伸展的构象。但另一方面,随着THF的增加,混合溶剂中自由水分子的含量在逐渐降低,PVP分子在混合溶剂中的溶剂化程度因PVP分子与水分子相互作用被削弱而有所降低,PVP分子内链段之间的相互吸引相对增强而导致链的收缩。因此,PVP在 $\phi \approx 0.4$ 时的 $\eta$ 要小于在 $\phi \approx 0.3$ 时的 $\eta$ 。THF的含量继续增加,自由THF的含量增加,THF的非溶剂性表现出来,PVP分子链进一步收缩,PVP的 $\eta$ 迅速下降。

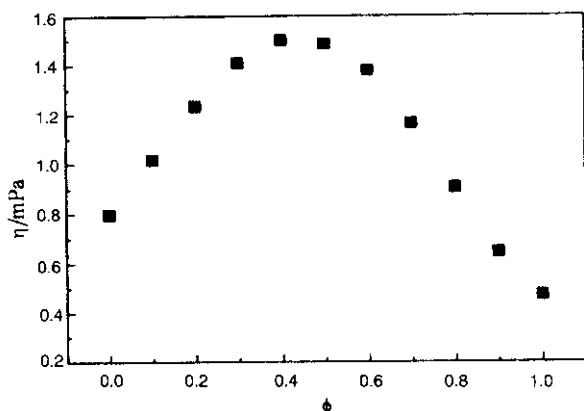


图4 H<sub>2</sub>O/THF的 $\eta$ 对 $\phi$ 作图

Fig. 4 The viscosity of mixed solvents H<sub>2</sub>O/THF versus the volume fractions of THF

### 3.3 无机盐Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的影响

图5是PVP在0.1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液与THF组成的混合溶剂中的 $\eta_{sp}/C$ 对 $C$ 作图,从中可以看出 $\eta_{sp}/C$ 和 $C$ 之间也满足线性关系,外推到等于零可以得到这种混合溶剂中PVP的 $\eta$ 。图6即为PVP的 $\eta$ 对Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液/THF中THF体积分数 $\phi$ 的作图,从中可以看出,随着 $\phi$ 的增加,PVP的 $\eta$ 也是先增加后减小。把图3和图6加以比较,可以发现PVP的 $\eta$ 出现最大值的位置基本一致( $\phi \approx 0.3$ ),说明Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的加入对THF和水形成的包含结构并没有产生显著影响。但是我们发现,在所能涉及的混合比范围内,PVP在Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液/THF中的 $\eta$ 要比H<sub>2</sub>O/THF中的小,这说明Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的加入削弱了溶剂对PVP的溶剂化作用,也就是高分子溶液中的盐效应<sup>[30]</sup>,即无机盐可以使包裹在分子链上

的溶剂层中的水分子部分解离下来,使溶剂化作用减弱,高分子线团因而收缩  $\eta$  减小.

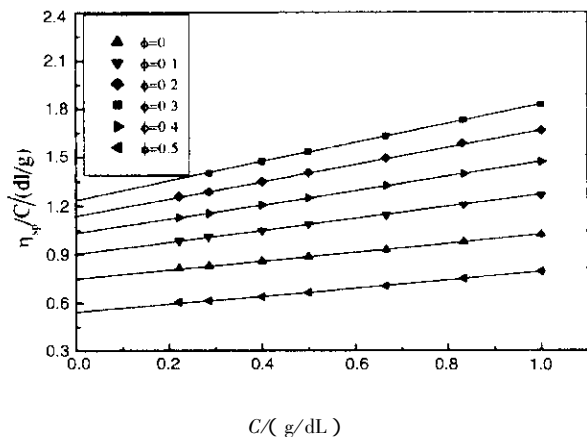


图 5 PVP 在  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液/THF 中的  $\eta_{sp}/C$  对  $C$  作图

Fig. 5 The plot of reduced viscosity versus concentration of PVP in mixed solvents aqueous  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ /THF

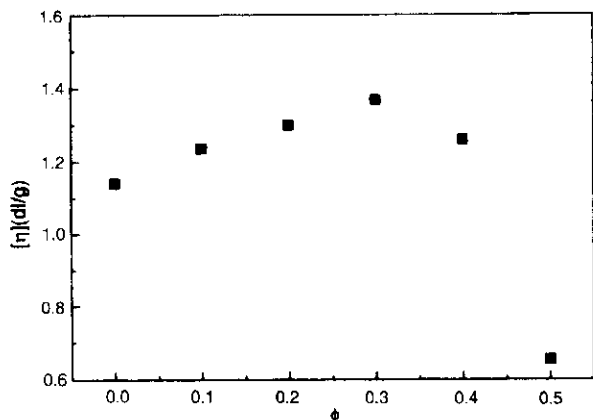


图 6 PVP 在  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液/THF 中的  $\eta$  对  $\phi$  作图

Fig. 6 The plot of intrinsic viscosity of PVP versus the volume fractions of THF in mixed solvents aqueous  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ /THF

## 4 结 论

在  $\text{H}_2\text{O}$ /THF/PVP 共溶剂体系中, THF 和  $\text{H}_2\text{O}$  形成包含结构,并且在一定混合比时候完全“屏蔽”THF 的非溶剂性质.自由水分子和“大尺寸溶剂分子”共存时,PVP 链取较为伸展的构象;而当自由 THF 分子与“大尺寸溶剂分子”共存时,PVP 链则收缩起来.0.1 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的加入对包含结构没有显著影响,但是具有明显的盐效应,能削弱溶剂对高分子的溶剂化能力,从而使高分子链收缩.

## 参 考 文 献

[ 1 ] Deb P C , Palit S R. *Makromol. Chem.* , 1973 , **166** : 227

- [ 2 ] Nakata M , Kaji A. *Macromolecules* , 1988 , **21** : 2514
- [ 3 ] Prolongo M G , Masegosa R M , Hernández-Fuentes I , Horta A. *Polymer* , 1984 , **25** : 1307
- [ 4 ] Chu S G , Munk P. *Macromolecules* , 1978 , **11** : 879
- [ 5 ] Masegosa R M , Prolongo M G , Hernández-Fuentes I , Horta A. *Macromolecules* , 1984 , **17** : 1181
- [ 6 ] Szychaj T , Lath D , Berek D. *Polymer* , 1979 , **20** : 437
- [ 7 ] Radić D , Gargallo L. *Eur. Polym. J.* , 1982 , **18** : 151
- [ 8 ] Gargallo L , Radić D. *Polym. Commun.* , 1985 , **26** : 149
- [ 9 ] Gargallo L , Muñoz M I , Ríos H , Radić D. *J. Colloid and Interface Sci.* , 1986 , **113** : 480
- [ 10 ] Nordmeier E , Lechner M D. *Macromolecules* , 1991 , **24** : 2529
- [ 11 ] Wolf B A , Molinari R J. *Makromol. Chem.* , 1973 , **173** : 241
- [ 12 ] Cheng H N , Smith T E , Vitus D M. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* , 1985 , **23** : 461
- [ 13 ] Molyneux B P , Frank H P. *J. Am. Chem. Soc.* , 1961 , **83** : 3175
- [ 14 ] Cowie J M G , Mohsin M A , McEwen I J. *Polymer* , 1987 , **28** : 1569
- [ 15 ] Nakamura Y , Sasaki N , Nakata M. *Macromolecules* , 2001 , **34** : 5992
- [ 16 ] Adreas T , Barry J B , Donald A T , Eric J A. *Macromolecules* , 1999 , **32** : 7232
- [ 17 ] Auroy P , Auvray L. *Macromolecules* , 1992 , **25** : 4134
- [ 18 ] Roters J A , Schimmel M , Johannsmann D. *Langmuir* , 1998 , **14** : 3999
- [ 19 ] Horta A , Fernandez-Pierola I. *Polymer* , 1981 , **22** : 783
- [ 20 ] Horta A , Fernandez-Pierola I. *Macromolecules* , 1981 , **14** : 1519
- [ 21 ] Qian Renyuan ( 钱人元 ). The Molecular-weight Determination of Polymer ( 高聚物的分子量测定 ) , Beijing ( 北京 ) : Science Press ( 科学出版社 ) , 1958. 25
- [ 22 ] Gough S R. *J. Solution Chem.* , 1979 , **8** : 371
- [ 23 ] Guven O , Eltan E. *Makromol. Chem.* , 1981 , **182** : 3129
- [ 24 ] Jellinek H H G , Fok S Y. *Kolloid Z. Z. Polym.* , 1967 , **122** : 220
- [ 25 ] Koltz I M. *Science* , 1959 , **128** : 815
- [ 26 ] Chu Jun ( 储浚 ) , Xu Xianfeng ( 徐先锋 ). *Chin. J. Chem. Phys.* ( 化学物理学报 ) , 2002 , **15** : 106
- [ 27 ] Chu Jun ( 储浚 ) , Xu Xianfeng ( 徐先锋 ). *Chin. J. Chem. Phys.* ( 化学物理学报 ) , 2002 , **15** : 33
- [ 28 ] Hong P D , Huang H T. *Polymer* , 2000 , **41** : 6195
- [ 29 ] Rothschild W G. *J. Am. Chem. Soc.* , 1972 , **94** : 8676
- [ 30 ] Zhu P P , Yang H Y , Peng C L , Zhang X Y. *Macromol. Chem. Phys.* , 2001 , **202** : 1380