

嵌段共聚物在本体中自组装形态的研究进展

李美顺, 鲁在君^{*}, 刘 盈

(山东大学化学与化工学院高分子所, 济南 250100)

摘要: 综述了两嵌段和三嵌段共聚物在本体中自组装形态的研究进展, 主要包括由两嵌段共聚物形成的螺旋形态; 由三嵌段共聚物形成的 C₆₀I 晶格型排列的球形态、立方体心堆积的同心球形态、层-球形态、柱-球形态、柱-环形态、同轴柱形态、六角排列的柱形态、层-柱形态、层-柱-II 形态、有序三连续双金刚石形态、核-壳双螺旋形态、层状形态, 以及更加复杂的蘑菇形态、球嵌球形态、编织图案形态等。并对其发展前景进行了展望。

关键词: 嵌段共聚物; 自组装; 形态

嵌段共聚物由于分子链中不同嵌段之间的热力学不相容, 常常发生微相分离而自组装形成种类繁多、规整有序的微相形态。

这些形态在信息、生物医学、催化等领域存在应用潜力, 例如可用于制备光子晶体^[1], 药物载体^[2], 有序孔材料^[3]等。此外, 随着纳米科技成为 21 世纪高新技术的研究热点, 嵌段共聚物自组装形态在纳米材料制备方面的研究也日益引起人们的重视。这是因为在所有制备纳米材料的方法之中, 基于嵌段共聚物自组装制备纳米材料的方法具有操作简单, 成本低廉, 有利于将来纳米材料的大规模工业化生产等特点, 尤其嵌段共聚物自组装形成的许多规整纳米结构, 有些是用传统方法难以得到的, 这就为纳米材料的合成提供了一条独特的路线^[4~10]。因此有关嵌段共聚物自组装形态的研究不断引起高分子物理学家的浓厚兴趣。

嵌段共聚物在本体中自组装的形态非常丰富, 除了早期发现的球状、柱状、层状外, 近年来又相继发现了许多新形态, 但是目前对这方面进行综述的文章很少, 本文试在这方面加以系统总结。

1 两嵌段共聚物在本体中自组装的形态

从上世纪 70 年代起, 人们对 AB 两嵌段共聚物在本体中的自组装行为在实验^[11~14]和理论上^[15~17]进行了详细的研究。其自组装形态除与各组分的体积分数 ϕ_A 有关外, 还与嵌段共聚物总的聚合度 N 、嵌段间的 Flory-Huggins 相互作用力 χ_{AB} 等许多因素有关。两嵌段聚合物常见的自组装形态有球状、柱状、螺旋状、层状(见图 1)^[18]。

此外, Thomas 等^[19, 20]报道在聚苯乙烯-聚异戊二烯(PS-*b*-PI) 星型嵌段共聚物中得到双连续双金刚石结构形态(OBDD)。该结构是由包埋在 PI 基质中的两个 PS 四面体构成的三维网络组成, 其中每一个独立的 PS 网络都表现出金刚石晶格的对称性。但是随后, 在实验^[21]和理论上^[19]证明该双连续金刚石形态的稳定性方面还存在一些疑问。Semenov^[19]认为这种从实验中观测到的 OBDD 形态可能是亚稳定的, 它的形成是由动力学因素控制的。

后来, Gruner 等^[14]在弱分离两嵌段共聚物 PS-*b*-PI 的媒介中证实了另一种新的平衡微相形态-螺旋状(gyroid)形态。实验采用 PS 含量为 37%(wt) 的聚苯乙烯-聚异戊二烯两嵌段共聚物(PS-*b*-PI), 以甲苯为溶剂在去离子水表面浇铸成膜, 然后在 120℃以上退火, TEM 照片显示该结构在[100]方向上的投影呈近

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20304005), 复旦大学重点实验室高级访问学者基金;

作者简介: 李美顺, 男, 26 岁, 硕士生, 主要从事嵌段共聚物自组装的研究。

^{*} 通信联系人, E-mail: z.lu@sdu.edu.cn

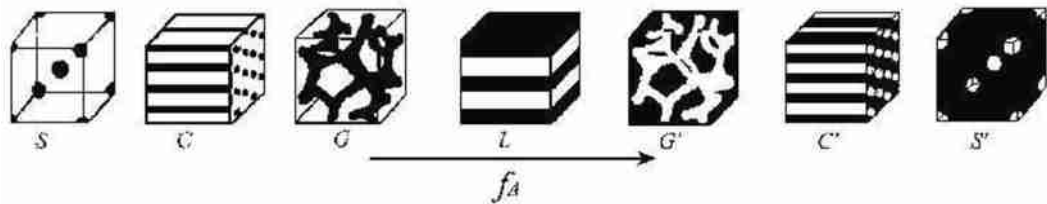


图 1 AB 两嵌段共聚物本体自组装的形态示意图^[18]

S (S') 球状形态; C (C') 柱状形态; G (G') 螺旋状形态; L 层状形态

Figure 1 Schematic representation of all the self-assembled morphologies of the AB diblock copolymers in bulk. ^[18]

S (S') spherical morphology; C (C') cylindrical morphology; G (G') gyroid morphology; L lamellae morphology

似 4-fold 对称网络形态(见图 2)。该新结构拥有明显的三维长程有序性,并且拥有双连续的立体微结构,其中,PS 自组装形成螺状结构的连续相,PI 填充在螺状结构连续相之间,形成连续基质。

另外 Sakurai 等^[22]报道在两嵌段共聚物 PS-*b*-PI 和均聚物 PS 的混合体系中,当 PS 嵌段总体积分数在 0.57~0.60 之间时也得到了双连续的螺旋状形态。

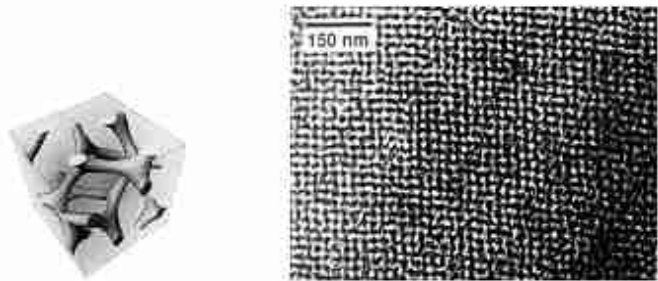


图 2 PS-*b*-PI 的螺状形态的近似“4-fold 对称”图案^[14]

Figure 2 Approximately 4-fold symmetry pattern of the gyroid morphology, made from PS-*b*-PI^[14]

2 三嵌段共聚物在本体中自 组 装 的 形 态

由于第三嵌段的加入,三嵌段共聚物具有比两嵌段共聚物更复杂的自组装行为,其自组装行为除与嵌段的体积分数(φ_A , φ_B)、嵌段间的相互作用力(χ_{AB} , χ_{AC} , χ_{BC})有关外,还受到排列顺序(ABC, ACB, BAC)等因素的影响^[23~25]。

图 3 是三嵌段共聚物在本体中自组装的形态示意图^[26, 27]。其中除了在实验上早期发现的球状、柱状和层状等形态外^[28, 29],还包括陆续在实验上验证了的理论预测形态。

2.1 CsCl 晶格型排列的球状形态 (spherical domains in CsCl-type structure)

Matsushita 等^[30, 31]报道:两端嵌段体积分数相等的聚异戊二烯-聚苯乙烯-2-乙烯基吡啶三嵌段共聚物 (IBP-25) 自组装形成具有 CsCl 晶格结构排列的球状形态(见图 4)。选择中间嵌段 PS 的体积含量在 0.78 ≤ φ_{PS} ≤0.89 之间的共聚物在 THF 中浇铸成膜,然后在 120℃下长时间退火,OsO₄ 染色,TEM 观察到 PI 和 P2VP 分别形成黑色和灰色两种球状微区,PS 形成的白色基质。两种微状球相在立体空间内呈图 4 所示的 CsCl 晶格型排列。

2.2 立方体心堆积的同心球状形态 (cocentric spherical domains in the bcc structure)

Kotaka 等^[25, 28, 32]报道:各嵌段分子量依次为 20200、22200、32300 的聚苯乙烯-聚丁二烯-聚 4-乙烯基吡啶三嵌段共聚物(SBPI)以 CHCl₃ 为溶剂浇铸成膜,在 60℃下退火,并用 OsO₄ 染色,TEM 观察到许多圆形灰色相均匀地分布在白色连续相内,灰色相和白色相之间被一圈黑色隔开(见图 5)。由于 OsO₄ 与 PB 中烯键的选择性反应和与 P4VP 中 N 原子的弱反应,黑色相对应 PB,灰色相对应 P4VP 相,白色连续基质对应 PS 相。P4VP 相被包围在 PB 相内,二者构成立方体心堆积排列的同心球状形态。

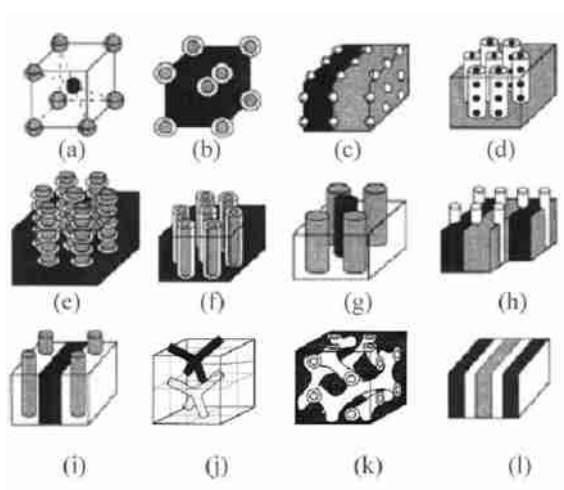


图 3 三嵌段共聚物本体自组装形态示意图

(a)CsCl 晶格型排列的球状形态; (b)立方体心堆积的同心球状形态; (c)层-球形态; (d)柱-球形态;
(e)柱-环形态; (f)同轴柱状形态; (g)四角排列的柱状形态; (h)层-柱形态; (i)层-柱形态 II;
(j)有序三连续双金刚石形态; (k)核-壳双螺旋形态; (l)层状形态

Figure 3 Schematic representations of all the self-assembled morphologies of the triblock copolymers in bulk
(a) spherical domains in the CsCl-type structure, (b) cocentric spherical domain in the bcc structure, (c) lamella-sphere phase,
(d) cylinder-sphere, (e) cylinder-ring phase, (f) coaxial cylinder phase, (g) cylindrical domains in a square lattice structure,
(h) lamella-cylinder phase, (i) lamella-sphere II, j) ordered tri-continuous double-diamond morphology (OTDD),
(k) core-shell double gyroid morphology, (l) Lamellar phase

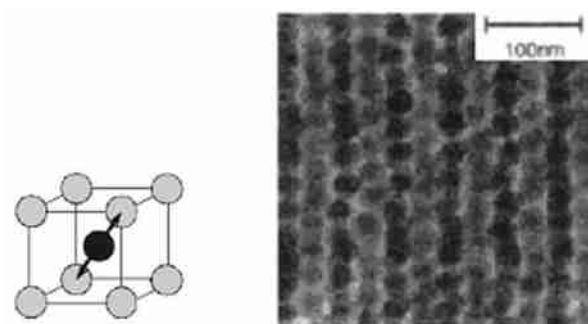


图 4 IBP-25 的电子显微图^[31]

Figure 4 Electron micrograph of IBP-25^[31]

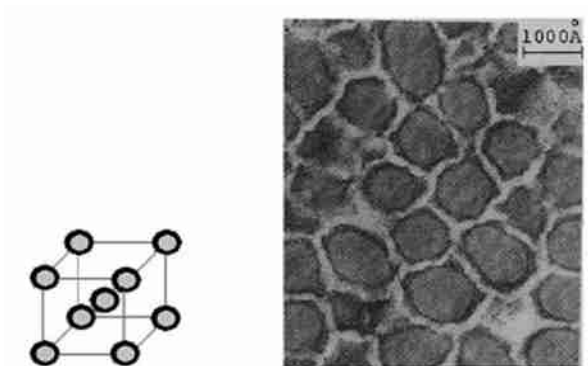


图 5 SBP-1 在 CHCl_3 浇铸膜的电子显微图^[28]

Figure 5 Eletron micrograph of SBP-1 specimen cast from CHCl_3 ^[28]

2.3 层-球形态 (lamella-sphere phase)

Stadler 等^[33, 34]报道:各嵌段质量分数依次为 45%, 6%, 49% 的聚苯乙烯-聚丁二烯-聚甲基丙烯酸甲酯三嵌段共聚物(SBM6)以 CHCl₃ 为溶剂浇铸成膜, TEM 观察到 PS 相和 PMMA 相形成交替排列均匀有序的层状形态, PB 相位于 PS 层和 PMMA 层界面处, 形成分散的球状相, 一般也称这种层-球结构形态为“球在墙上”(ball at the wall)形态(见图 6)。

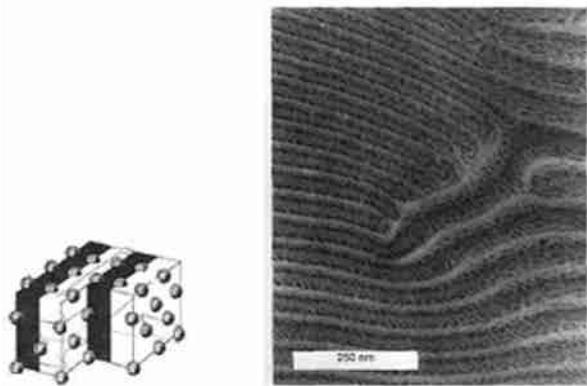


图 6 SBM6 的层-球形态电子显微图^[31]
Figure 6 Electron micrograph of the lamella-sphere morphology of SBM6^[33]

2.4 柱-球形态 (cylinder-sphere)

2002 年, Krausch 等^[35]报道:各嵌段体积分数依次为 17%, 26%, 57% 的聚苯乙烯-聚 2-乙烯基吡啶-聚甲基丙烯酸叔丁酯三嵌段共聚物(S₁₇2VP₂₆tBMA₅₇)以 CHCl₃ 为溶剂浇铸制膜, 得到球在柱内的柱-球形态(见图 7)。这种形态可解释为变形的核-壳结构: PS 形成分散的球状微区, 被包裹在 P2VP 形成的柱状体内, PtBMA 形成连续基质。

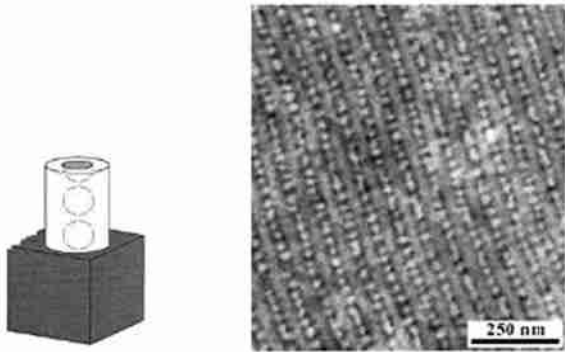


图 7 S₁₇2VP₂₆tBMA₅₇ 的扫描力电镜图^[35]
Figure 7 SFM image of S₁₇2VP₂₆tBMA₅₇^[35]

2.5 柱-环形态 (cylinder-ring phase)

Auschra 等^[36, 37]报道:各嵌段质量分数依次为 45%, 6%, 49% 的聚苯乙烯-聚乙烯/聚丁烯-聚甲基丙烯酸甲酯三嵌段共聚物(SEBM6)以 CHCl₃ 为溶剂浇铸制膜, 在真空条件下 165℃ 长时间退火, 用 RuO₄ 染色, 得到图 8 所示的柱-环形态。PS(黑色)在 PMMA 基质(白色)内形成柱状相, 中间嵌段 PEB 沿 PS 轴形成许多小环。

此外, Stadler^[38, 39]通过改变三嵌段共聚物 PS-*b*-PB-*b*-PMMA 各组分的含量, 还得到柱体表面缠绕四条细柱的“螺旋”形态(helical morphology, hel), 柱体表面包围四条平行细柱的“柱嵌柱”形态(cylinder at cylinder morphology, cac), 以及柱体表面分散一些小球的“球嵌柱”形态(spheres on cylinder morphology, soc)。

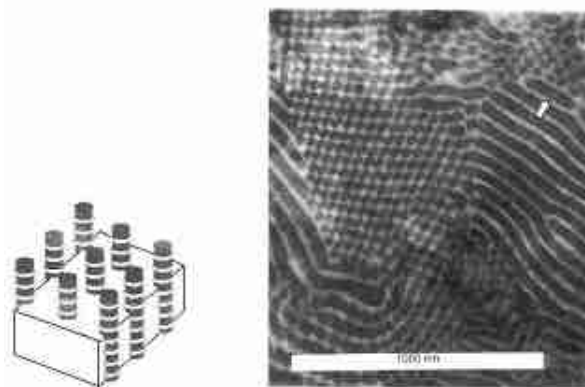


图 8 SEBM6 的透射电镜图(箭头指向 PEB 柱的位置)^[36, 37]

Figure 8 TEM of SEBM6 (The arrow indicates the position of the PEB cylinders)^[36, 37]

2.6 同轴柱状形态 (coaxial cylinder phase or core-shell cylinder)

1993 年, Thomas 等^[40]报道: 各嵌段体积分数相等的聚苯乙烯-聚异戊二烯-聚 2-乙烯基吡啶三嵌段共聚物(PS-*b*-PI-*b*-P2VP)以 THF 为溶剂浇铸成膜, 在 120 °C 下长时间退火, 依次用 CH₃I 和 OsO₄ 染色, TEM 观察到同轴柱状形态(见图 9)。CH₃I 染色的 P2VP 形成呈六角堆积排列柱状相(灰色), OsO₄ 染色的 PI 嵌段在 P2VP 外围形成一层黑色的外壳, PS 形成白色连续基质。

类似地, Abetz 等^[41]在两嵌段共聚物 PB-*b*-PMMA 和三嵌段共聚物的 PS-*b*-PB-*b*-PMMA 混合物中也得到了具有核-壳结构的同轴柱状形态。

2005 年, Hillmayer 等^[42]采用三嵌段共聚物聚丙交酯-聚 *N,N*-二甲基丙烯酰胺-聚苯乙烯压缩制膜, 在退火前经高温剪切, 同样制得表征清楚的核-壳结构的同轴柱状形态。

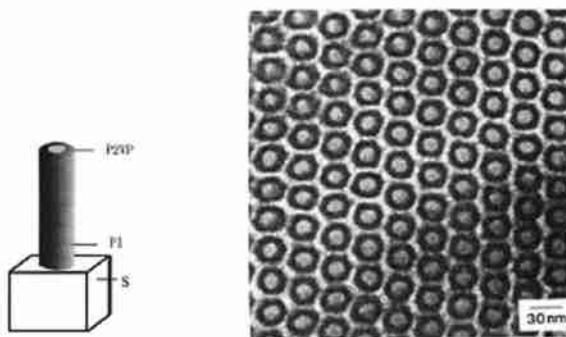


图 9 六角堆积结构单元的轴向透射电镜投影图^[39, 40]

(黑色区域对应 OsO₄ 染色的 PI, 灰色区域对应 CH₃I 染色的 P2VP 相)

Figure 9 Axial TEM projection of the hexagonally packed structural units.

(The darkest regions correspond to the OsO₄-stained PI, while the gray regions are CH₃I-stained P2VP domains)^[39, 40]

2.7 六角排列的柱状形态 (cylindrical domains in hexagonal lattice structure)

1992 年, Matsushita 等^[30]报道各嵌段体积分数比为 1 : 4 : 1 的 PI-*b*-PS-*b*-P2VP 三嵌段共聚物自组装成图 3(g) 所示的四角排列的柱状形态(tetragonal packing structure)。

1998 年, Thomas 等^[43]首次报道得到交叉六角排列的柱状形态。实验采用三嵌段共聚物 PS-*b*-PB-*b*-PMMA (S₂₃B₅₇M₂₀²¹⁵, 嵌段聚苯乙烯、聚丁二烯、聚甲基丙烯酸甲酯质量分数分别为 23 %, 57 %, 20 %, 摩尔质量为 215 kg/mol 的三嵌段共聚物), 以甲苯和环己烷混合溶液(30/70)作溶剂浇铸制膜。从不同的直径对比可以看出, 在 PB 基质中 PS 链段和 PMMA 链段形成两种不同的柱状相, 并且每一种柱体都呈六角对称排列, 它们在一起形成交叉六角排列的柱状形态(见图 10)。

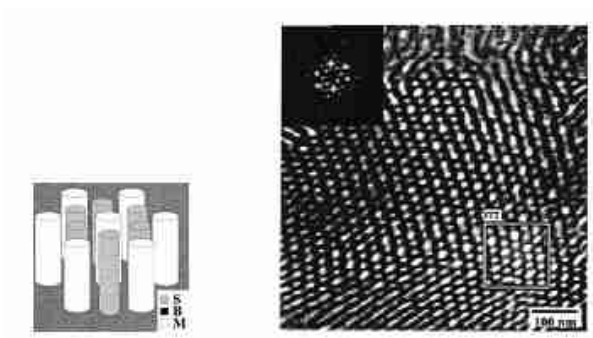


图 10 $S_{23}B_{57}M_{20215}$ 在甲苯/环己烷(30/70)中浇铸膜的透射电镜图^[43]
Figure 10 TEM micrograph of $S_{23}B_{57}M_{20215}$ cast from benzene/cyclohexane(30/70)^[43]

2.8 层-柱形态 (lamella-cylinder phase)

Stadler 等^[36]报道:各嵌段质量分数依次为 48%, 17%, 35%的 $PS-b-PEB-b-PMMA$ 三嵌段共聚物 (SEBM17)采用溶剂浇铸法制膜,得到柱在两层之间的层-柱形态(见图 11)。TEM 照片显示 PS 链段和 PMMA 链段形成黑白交替的层状相,PEB 链段在两层界面之间形成柱状相。

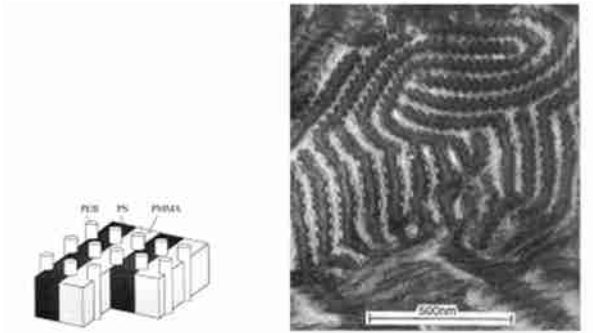


图 11 SEBM17 的层-球形态^{36]}
(黑色对应 PS 层,白色对应 PMMA 层,PEB 柱的横截面在 PS 层和 PMMA 层之间显示为球形圆点)

Figure 11 Lamellae-cylinder morphology of SEBM17. (dark, PS lamellae; bright, PMMA lamellae; the cross sections of PEB cylinder appear as spherical microdomains between the PS and PMMA lamellae)^[36]

2.9 层-柱II形态 (lamella-cylinder II)

Abetz 等^[44, 45]报道了一种柱完全被包在在层内的柱-层 II 形态(见图 12)。三嵌段共聚物 $PI-b-PB-b-PS$ 的氯化物 $PEP-b-PEB-b-PS(EP_{46}EB_{38}S^{1674})$ 以甲苯为溶剂浇铸成膜, RuO_4 染色,TEM 观察到 $EP_{46}EB_{38}S^{1674}$ 膜在室温下呈现出柱状形态。其中 PS 形成柱状相,PEP 相和 PEB 相相互分离,形成交替排列的波浪形层状相,PS 柱状体分布在 PEB 相层内,呈规则的菱形排列。

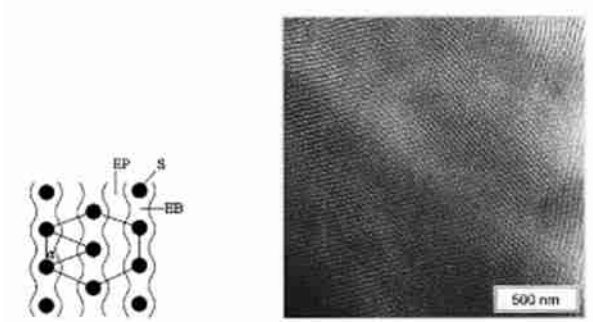


图 12 $EP_{46}EB_{38}S^{1674}$ 的透射电镜图 (RuO_4 , PS 相显黑色)^[44]
Figure 12 TEM micrograph of $EP_{46}EB_{38}S^{1674}$. stained with RuO_4 (PS domains appear dark)^[44]

2.10 有序三连续双金刚石形态 (ordered tricontinuous double-diamond morphology OTDD)

Matsushita 等^[30, 31, 46]报道:中间嵌段 PS 的体积分数在 0.48~0.66 之间的对称三嵌段共聚物 PI-*b*-PS-*b*-P2VP(ISP-3) 采用溶剂浇铸法制膜, TEM 观察到与两嵌段共聚物的 OBDD 形态类似的三连续双金刚石结构形态(OTDD) (见图 13)。P2VP 和 PI 分别自组装形成金刚石结构连续相, 两种金刚石结构在立体空间内相互穿插排列形成双金刚石结构, 有序分布在中间嵌段 PS 形成的连续相内。

与两嵌段共聚物的自组装情况相似(OBDD 形态后来被证实是很少见的, 而双螺旋状形态是十分易得的), 考虑到 Matsen^[47] 和 Fredrickson^[48] 的理论预测, 在三嵌段共聚物中, 双螺旋状形态比双金刚石形态更受欢迎。

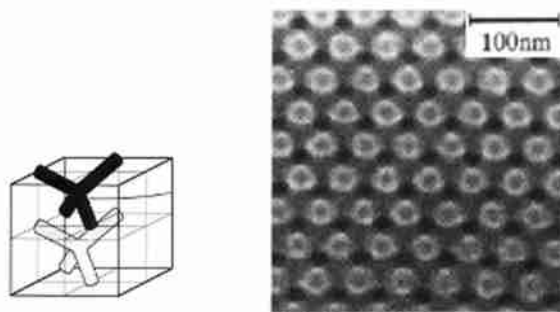


图 13 ISP-3 的三连续双金刚石形态的电子显微图^[30, 31]
(黑色区域对应 PI 相, 灰色区域对应 P2VP 相, 白色区域对应 PS 相)

Figure 13 Electron micrograph of OBDD structure, made from ISP-3 (dark, PI; gray, P2VP; bright, PS)^[30, 31]

2.11 核-壳双螺旋状形态 (core-shell double gyroid morphology)

1999 年, Bates 等^[49]报道:各嵌段体积分数分别为 0.40%, 0.41%, 0.19% 的聚异戊二烯-聚苯乙烯-聚二甲硅氧烷三嵌段共聚物(PI-*b*-PS-*b*-PD, ISD)粉末在 150 °C 真空下压制成膜, 不用染色, TEM 观察到具有核-壳结构的三连续双螺旋状形态(见图 14)。PD 形成两个独立的、三重周期的螺旋状相, PS 在 PD 外形成一层壳, 与 PD 构成核-壳结构的双螺旋状结构, PI 形成连续的基质。

2000 年, Abetz 等^[50]将线型聚苯乙烯-聚 1, 2-丁二烯-聚 2-乙烯基吡啶三嵌段共聚物在 THF 中浇铸成膜, 也得到具有核-壳结构的三连续双螺旋状形态。

2004 年, Bates 等^[51, 52]在线型聚异戊二烯-聚苯乙烯-聚环氧乙烷三嵌段共聚物膜中, 也可得到具有核-壳结构的三连续双螺旋状形态。

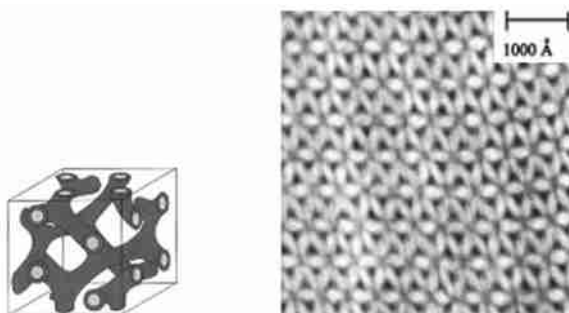


图 14 ISD 未染色超薄切片的透射电镜图^[49]

Figure 14 TEM image taken from an unstained thin section of ISD triblock copolymer^[49]

2.12 层状形态 (Lamellar phase)

上世纪八十年代, Kotaka 等^[28]报道:各嵌段分子量依次为 20200、22200、32300 的 PS-*b*-BP-*b*-P4VP 三嵌段共聚物(SBP-1)选用 9:1(*v/v*)的正丁醛/CHCl₃ 混合溶剂浇铸制膜, TEM 观察到 PS 相, PB 相, P4VP 相分别自组装形成白色, 黑色, 灰色的层状体, 且三相呈 ...SBP°PBS°SBP...顺序(ABCB 型)交替排列(见图 15)。

另外,Matsushita 等^[30]报道各嵌段体积分数基本相等的 PI-*b*-PS-*b*-P2VP 三嵌段共聚物用溶剂浇铸法制膜,得到 PI,PS,P2VP 呈 ABCB 交替排列的三相四层状结构形态。

2006 年,Bates 等^[53]采用在本体中浇铸制膜的方法得到 PI-*b*-PS-*b*-PEO 三嵌段共聚物 ABCB 交替排列的三相四层结构形态。

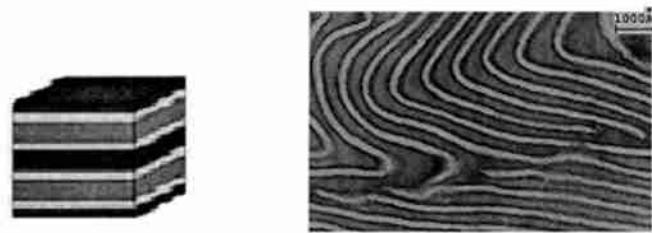


图 15 SBP-1 在体积比为 9 : 1 的正丁醛混合溶剂中浇铸膜的电镜微图^[28]

Figure 15 Electron micrograph of SBP-1 specimen cast from 9 : 1 butyraldehyde/CHCl₃(v/v) mixture^[28]

3 其它复杂形态

3.1 蘑菇形态 (mushroom)

近年来,由刚性链段和柔性链段靠共价键连接而成的刚棒-线团嵌段共聚物引起了人们浓厚的兴趣,同普通的柔性嵌段共聚物相比,这类聚合物表现出不同的相行为、自组装性质和微结构。Stupp^[54, 55]利用柔性嵌段共聚物 PS-*b*-PI 通过酯化反应连接多个对羟基二苯甲酸单体得到刚柔相连的三嵌段共聚物,含苯环较多的刚性部分形成排列规则、结构紧密的晶体,柔性部分则杂乱无章的伸展出来,一百个左右这样的嵌段能够自组装成图 16 所示的蘑菇状形态结构。

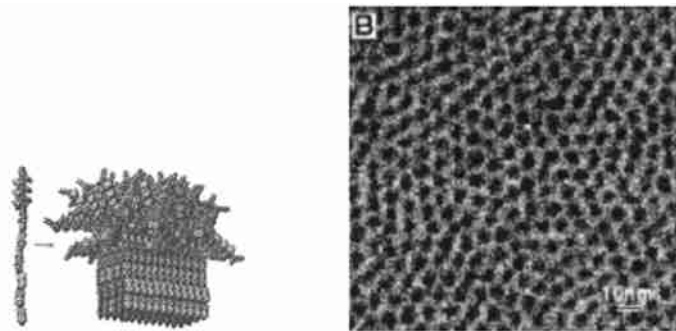


图 16 蘑菇形态模型; 刚棒-线团三嵌段分子自组装膜的 TEM 照片^[54, 55]

Figure 16 Molecular model of mushroom morphology; TEM of a film formed by the rod-coil triblock molecules^[54, 55]

3.2 球嵌球形态 (sphere on sphere morphology, s_os)

1998 年,Breiner 等^[56]报道:三嵌段共聚物 PS-*b*-PB-*b*-PMMA 及其氢化物 PS-*b*-PEB-*b*-PMMA 用溶剂浇铸法制膜及熔体挤压法制膜都得到了一种新的球状多相形态——球嵌球形态(见图 17 所示)。样品 S₁₅ EB₀₅M⁸⁰²⁴¹中的 PEB 形成小球镶嵌在 PS 大球表面,PMMA 形成基质相。

3.3 编织图案形态 (knitting pattern morphology)

Stadler 和 Thomas 等^[23, 57]将具有层状结构的 PS-*b*-PB-*b*-PMMA 对称三嵌段共聚物的中间嵌段 PB 氢化,共聚物的形态由层状转变为一种新的编织图案形态(见图 18)。嵌段 PEB 含量为 $\varphi_{EB}=0.20 \sim 0.24$ 的 PS-*b*-PEB-*b*-PMMA 共聚物采用 CHCl₃ 为溶剂浇铸成膜,TEM 观测到 PS 链段和 PMMA 链段形成黑白交替的波浪形层状相;PEB 形成椭圆形柱状相,分布在 PMMA 相的波峰和波谷处。

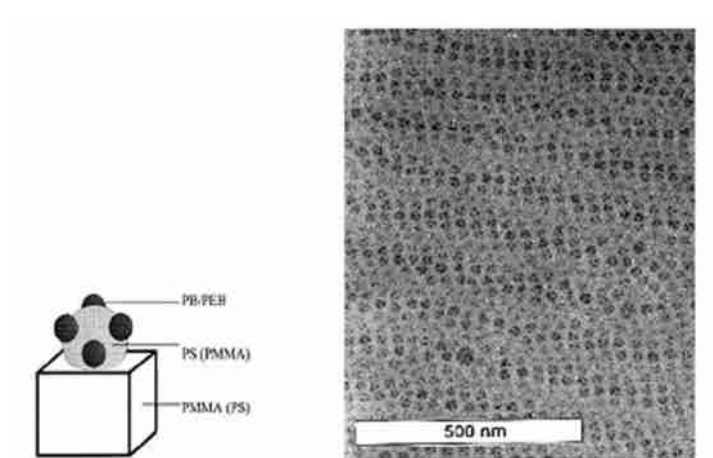


图 17 $S_{15}EB_{06}M_{79}^{241}$ 的球嵌球形态的透射电镜图^[59]

Figure 17 TEM of the sphere on sphere morphology of $S_{15}EB_{06}M_{79}^{241}$ ^[59]

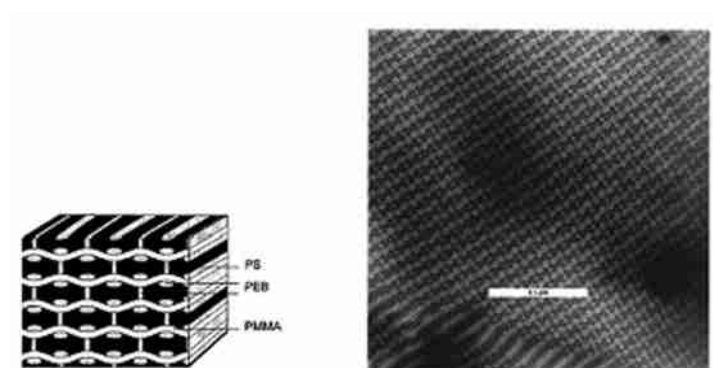


图 18 $S_{35}EB_{27}M_{38}^{122}$ 的编织图案形态透射电镜图^[29]

Figure 18 TEM of the Knitting Pattern morphology of $S_{35}EB_{27}M_{38}^{122}$ ^[29]

3 展 望

综上所述,嵌段共聚物在热力学驱动下能够自组装成结构规则,种类丰富的形态,这是一个引人注目、充满活力的研究领域。但目前的研究尚不完整,还有许多领域值得深入研究。例如,我们所面临的挑战之一是不不断发现新形态。随着合成技术的发展、新型复杂结构嵌段共聚物的出现,以及自组装理论研究的深入^[58~60],预计新的形态将不断涌现。另一个挑战是获得长程有序的形态。嵌段共聚物自组装的形态微区之间常常是无规取向的,这些缺点限制了嵌段共聚物的自组装在许多先进领域的应用。Komfield^[61]发展了震荡剪切方法使嵌段共聚物的层状结构在较大区域内垂直取向。Kim^[62]证实了利用平版技术可以使嵌段共聚物薄膜整体取向自组装。随着研究工作的不断推进,以及科技的不断进步,相信这些困难会更好地得到解决。

参考文献:

- [1] Urba A, Fink Y, Thomas E L. *Macromolecules*, 1999, 32: 4748 ~ 4750
- [2] Patten M K, Lloyd J B, Ringsdorf H. *Macromol Chem*, 1985, 186: 725 ~ 733.
- [3] Zhu Y Y, Ming N B. *Optical and Quantum Electronics*, 1999, 31: 1093 ~ 1128.
- [4] Liu S, Weaver J V M, Tang Y, et al. *Macromolecules*, 2002, 35: 6121 ~ 6131.
- [5] Liu G, Yan X, Duncan S. *Macromolecules*, 2002, 35: 9788 ~ 9793.
- [6] Rzaev J, Hillmyer M A. *Macromolecules*, 2005, 38: 3 ~ 5.
- [7] Yurong Ma, Limin Qi, Jiming Ma, et al. *Langmuir*, 2003, 19: 4040 ~ 4042

- [8] Park M, Harrison C, Chaikin P M, et al. Science, 1997, 276: 1401 ~ 1404.
- [9] Thum-Albrecht T, Schotter J, Russell T P, et al. Science, 2000, 290: 2126 ~ 2129.
- [10] Kyusoon S, Leach K A. Nano Lett, 2002, 2: 933 ~ 936.
- [11] Thoams E L, Alward D B, Kinning D J, et al. Macromolecules, 1986, 19: 2197 ~ 2202.
- [12] Hasegawa H, Yamasaki K, Hashimoto T, et al. Macromolecules, 1987, 20: 1651 ~ 1662.
- [13] Winey K I, Thomas E L, Fetters L. Macromolecules, 1992, 25: 422 ~ 428.
- [14] Hajduk D A, Gruner S M, Thoams E L. Macromolecules, 1994, 27: 4063 ~ 4075.
- [15] Matsen M W, Bates F S. Macromolecules, 1996, 29: 1091 ~ 1098.
- [16] Likhtman A E, Semonov A N. Macromolecules, 1994, 27: 3103 ~ 3106.
- [17] Tang P, Qiu F, Zhang H D, et al. Physical Review E, 2005, 72: 016710.
- [18] 袁建军, 程时远, 封麟先. 高分子通报, 2002, 1: 6 ~ 15.
- [19] Kinning D J, Thomas E L. Macromolecules, 1986, 19: 1288 ~ 1290.
- [20] Thomas E L, Alward D B, Fetters L J, et al. Macromolecules, 1986 19: 2197 ~ 2202.
- [21] Förster S, Khandpur A, Bates F S, et al. Bull Am Phys Soc, 1993, 38: 605 ~ 610.
- [22] Sakurai S, Irie H, Umeda H. Macromolecules, 1998, 31: 336 ~ 343.
- [23] Breiner U, Krappe U, Stadler R. Macromolecules, 1998, 31: 135 ~ 141.
- [24] Bailey T S, Hardy C M, Bates F S, et al. Macromolecules, 2002, 35: 7007 ~ 7017.
- [25] Arai K, Kotaka T, Yoshimura K, et al. Macromolecules, 1980, 13: 455 ~ 457.
- [26] Zheng W, Wang Z G. Macromolecules, 1995, 28: 7215 ~ 7223.
- [27] Simon P F W, Ulrich R, Spiess H W, et al. Chem Mater, 2001, 13: 3464 ~ 3486.
- [28] Arai k, Kotaka T, Yoshimura K, et al. Macromolecules, 1980, 13: 1670 ~ 1678.
- [29] Matsushita Y, Sawada Y, Nagasawa M, et al. Macromolecules, 1983, 16: 10 ~ 13.
- [30] Mogi Y, Kotsuji H, Matsushita Y, et al. Macromolecules, 1992, 25: 5408 ~ 5411.
- [31] Mogi Y, Nomura M, Matsushita Y, et al. Macromolecules, 1994, 27: 6755 ~ 6760.
- [32] Kudose I, Kotaka T. Macromolecules, 1984, 17: 2325 ~ 2332.
- [33] Stadler R, Auschra C, Krappe U, et al. Macromolecules, 1995, 28: 3080 ~ 3097.
- [34] Beckman J, Auschra C, Stadler R. Macromol Rapid Commun, 1994, 15: 67 ~ 72.
- [35] Elbs H, Abetz V, Krausch G. Macromolecules, 2002, 35: 5570 ~ 5577.
- [36] Auschra C, Stadler R. Macromolecules, 1993, 26: 2171 ~ 2174.
- [37] Auschra C, Stadler R. Polym Bull, 1993, 30: 265 ~ 272.
- [38] Krappe U, Stadler R, Voigt-Martin I G. Macromolecules, 1995, 28: 4558 ~ 4561.
- [39] Breiner U, Abetz V, Stadler R, et al. Macromol Chem Phys, 1997, 198: 1051 ~ 1083.
- [40] Gido S P, Schwark D W, Thomas E L. Macromolecules, 1993, 26: 2636 ~ 2640.
- [41] Goldacker T, Abetz V. Macromolecules, 1999, 32: 5165 ~ 5167.
- [42] Rzayev J, Hillmayer M A. J Am Chem Soc, 2005, 127: 13373 ~ 13379.
- [43] Brinkmann S, Stadler R, Thomas E L. Macromolecules, 1998, 31: 6566 ~ 6572.
- [44] Neumann C, Abetz V, Stadler R, et al. Macromolecules, 1998, 31: 2493 ~ 2500.
- [45] Neumann C, Abetz V, Stadler R. Colloid Polym Sci, 1998, 276: 19 ~ 27.
- [46] Mogi Y, Mogi K, Han C, et al. Macromolecules, 1992, 25: 5412 ~ 5415.
- [47] Matsen M W. J Chem Phys, 1998, 108: 785 ~ 796.
- [48] Phan S, Fredrickson G H. Macromolecules, 1998, 31: 59 ~ 63.
- [49] Shefelbine T A, Vigild M E, Bates F S, et al. J Am Chem Soc, 1999, 121: 8457 ~ 8465.
- [50] Abetz V, Goldacker T. Macromol Rapid Commun, 2000, 21: 16 ~ 34.
- [51] Epps T H, Cochran E W, Bates F S, et al. Macromolecules, 2004, 37: 7085 ~ 7088.
- [52] Epps T H, Cochran E W, Bates F S, et al. Macromolecules, 2004, 37: 8325 ~ 8341.
- [53] Epps T H, Bates F S. Macromolecules, 2006, 39: 2676 ~ 2682.
- [54] Stupp S I, Walker K, Amstutz A, et al. Science, 1997, 276: 384 ~ 389.
- [55] Zubarev E R, Pralle M U, Stupp S I, et al. Science, 1999, 283: 523 ~ 526.
- [56] Breiner U, Krappe U, Jakob T, et al. Polym Bull, 1998, 40: 219 ~ 226.
- [57] Breiner U, Krappe U, Stadler R. Macromol Rapid Commun, 1996, 17: 567 ~ 575.
- [58] Tang P, Qiu F, Zhang H D, et al. J Phys Chem B, 2004, 108: 8434 ~ 8438.
- [59] Tang P, Qiu F, Zhang H D, et al. Physical Review E, 2004, 69: 031803.

- [60] Xia J F, Sun M Z, Qiu F, et al. *Macromolecules*, 2005, 38: 9324~9332.
[61] Chen Z R, Komfield J A, Smith S D, et al. *Science*, 1997, 277: 1248~1253.
[62] Kim S O, Solak H H, Stoykovich M P, et al. *Nature*, 2003, 424: 411~414.

Progress in the Self-Assembled Morphologies of the Block Copolymers in Bulk

LI Mei-shun, LU Zai-jun^{*}, LIU Ying

(*School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China*)

Abstract: A series of morphologies based on the self-assembly of diblock and triblock copolymers in the bulk are summarized in this article. They include (1) the gyroid morphologies formed from diblock copolymers, (2) some morphologies formed from triblock copolymers, such as spherical domains in a CsCl-type structure, cocentric spherical domains in the bcc structure, lamella-sphere, cylinder-sphere, lamella-cylinder, coaxial cylinder, cylindrical domains in a hexagonal lattice structure, lamella-cylinder, lamella-cylinder-II, ordered tricontinuous double-diamond, core-shell double gyroid, lamellar, (3) some complex morphologies, such as mushroom, sphere on sphere, knitting-pattern, et al. Furthermore, their advance in the future was also introduced briefly.

Key words: Block copolymers; Self-assembly; Morphologies