

综 述

嵌段共聚物自组装及其在纳米材料制备中的应用(上)

袁建军¹, 程时远¹, 封麟先²

(1. 湖北大学化学与材料科学学院, 武汉 430062;

2. 浙江大学高分子科学研究所, 杭州 310027)

摘要:嵌段共聚物分子链中, 嵌段间的相互热力学不相容性及化学键相连接性, 使体系发生自组装。通过适当的分子及体系设计, 嵌段共聚物体系能够自组装形成丰富的周期性有序微结构。本文概要地总结了嵌段共聚物体系主要的三方面自组装物理行为: 本体自组装、在选择性溶剂中的缔合、及薄膜自组装。同时, 介绍了这三方面的一些新的研究进展。

关键词:嵌段共聚物; 自组装

通常, 不同大分子链用化学键头尾连接便形成了嵌段共聚物。嵌段共聚物的研究起始于无终止阴离子活性聚合的发现, 适当的 A、B 单体顺次阴离子聚合便制备出最简单的 AB 二嵌段共聚物^[1]。嵌段共聚物分子链中不同嵌段常常是热力学不相容的, 这便导致体系发生相分离, 但由于不同嵌段间由化学键相连, 故相分离受到了限制。嵌段共聚物体系相分离的尺寸基本上与大分子链的尺度同一量级(约 5~100nm), 即内米级, 人们习惯称做微相分离以区别于宏观的相分离, 也有称作纳相分离的。嵌段共聚物体系的物理行为的研究一直具有魅力。近些年来, 超分子、自组装等概念的提出以及在化学、材料及生物领域中的应用启示嵌段共聚物的研究者, 该体系的物理行为是通过嵌段大分子的自组装而实现的, 且该体系本身可以被视为一个超分子体系。这一思想促使人们从分子识别的角度、从“分子社会”的大概念下去理解该体系的物理行为以及对体系进行分子和材料设计。

1 嵌段共聚物的合成

在讨论嵌段共聚物的自组装之前, 首先对嵌段共聚物的合成及分子设计进行一简要地介绍。活性阴离子聚合是合成嵌段共聚物的经典方法, 我们熟知的商品化 SBS(Kraton)、PEO(聚氧乙烯)-PPO(聚氧丙烯)-PEO(Pluronic)均源于阴离子活性聚合技术。近年来, 人们又发展了其它活性聚合技术, 采用顺序嵌段增长的方法, 合成了更多单体种类的嵌段共聚物, 如 Billingham 等人^[2]采用 GTP(基因转移聚合)技术合成了(甲基)丙烯酸酯类的两亲嵌段共聚物; Ames 等人^[3]采用活性阳离子聚合技术合成了水溶性的乙烯基醚类嵌段共聚物; Cohen 等人^[4]采用 ROMP(Ring-Opening Metathesis Polymerization)技术合成了降冰片烯类嵌段共聚物; 以及采用近年来进展很快的活性/可控自由基聚合技术^[5], 在更温和、更宽泛单体选择性条件下合成嵌段共聚物。该领域最近有大量文献报道, 如

作者简介:袁建军(1972-), 男, 1999年毕业于湖北大学化学与材料科学学院, 获理学硕士学位。同年, 考入浙江大学高分子科学与工程系攻读博士学位。主要研究方向为新型聚合物的分子设计及用于功能组装体系的构建。

基于过度金属离子(ATRP—原子转移自由基聚合)^[6]、稳定自由基 2, 2, 6, 6-四甲基-1-氧化哌啶(TEMPO)^[7]、双硫酯(RAFT——自由基加成-断裂移链转)^[8]、以及 Iniferter(引发转移终止)^[9]等调控的自由基聚合,人们合成了各种分子设计的嵌段共聚物。另外,为了克服采用同一机理合成嵌段共聚物对单体选择性的限制,活性中心转变的方法也常常被采用^[10]。值得注意的是,对已合成的嵌段共聚物进行化学改性(Polymer-Analogue Reactions)以获得新的嵌段共聚物往往非常实用,如对叔丁基^[11]、三甲基硅基^[12]的聚(甲基)丙烯酸酯类嵌段进行水解可生成聚(甲基)丙烯酸嵌段;对聚二烯烃的双键进行氢化^[13]、环氧化^[14]以及羟基化^[15];对PS的苯环进行氢化^[13]及磺酸化^[16];对PVP进行季离子化^[17]等。另外,缩聚反应和偶联反应也可以用来合成嵌段共聚物^[10],尤其是多嵌段共聚物。

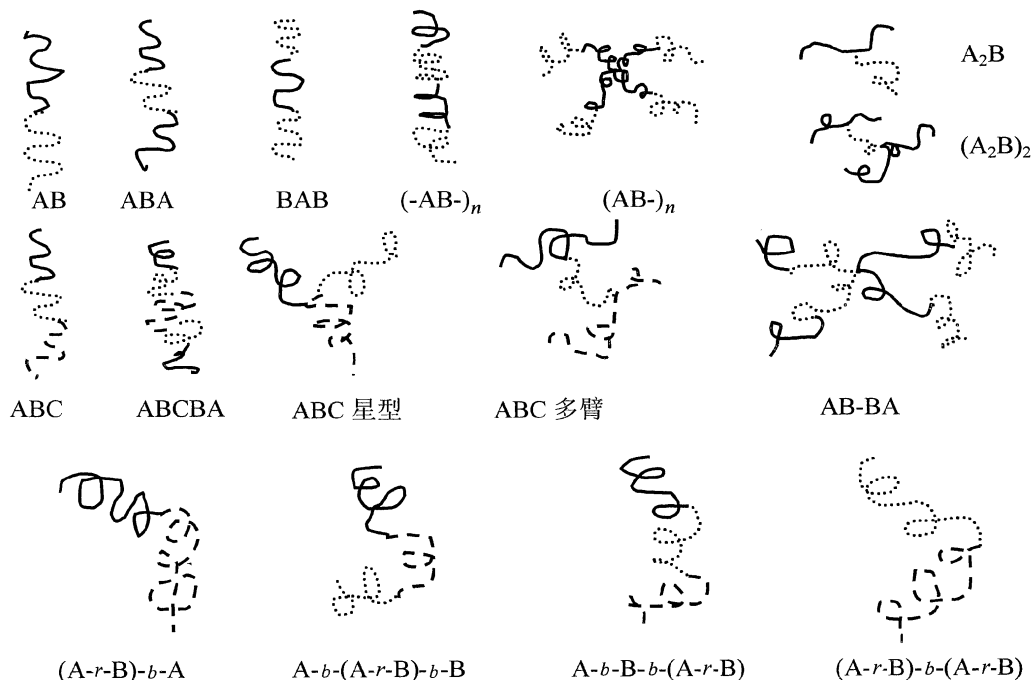


图1 嵌段共聚物的分子设计

丰富的合成技术及方法使得嵌段共聚物在单体的选择性、嵌段的功能性、嵌段设计等方面都取得了相当大的自由度。图1给出了典型的嵌段共聚物分子设计^[18]。由图1可以看出,其分子设计相当宽泛。重要的是要有可靠的聚合反应及相关的化学技术来实现这些目标聚合物,使其产物纯净、结构明确。迄今为止,绝大部分的理论处理和实验研究都集中在AB、ABA型嵌段共聚物体系,主要是因为AB、ABA型是嵌段共聚物中最为简单的体系;另一方面,AB、ABA型也是目前最为容易制备的体系,所涵盖的单体范围也比较宽。最近,Stadler^[19]等人比较详细的研究了ABC型的三嵌段共聚物的本体及薄膜自组装行为。其它分子设计更为复杂的嵌段共聚物,如树枝状嵌段共聚物^[20,21]等,则较少详细研究,主要是因为合成上的限制,以及体系自组装物理行为的更加复杂性。

2 嵌段共聚物的自组装

嵌段共聚物体系自组装的研究内容较为丰富,作者主要考虑了本体自组装微相分离、在选择性溶剂中的缔合以及最近引起人们关注的薄膜自组装三方面内容。

2.1 本体自组装微相分离

嵌段共聚物微相分离行为主要决定于以下几个因素:(1)共聚物总的聚合度 N ; (2)共聚物的组成 f_A ; (3)共聚物各嵌段间的 Florey-Huggins 参数 χ ; (4)嵌段设计, 其中, $\chi = \alpha T^{-1} + \beta$, 其中 T 为温度, $\alpha > 0$, 且 α 和 β 为在给定的 f_A 和嵌段设计条件下的一常数。当共聚物总的聚合度 N 与共聚物各嵌段间的 Florey-Huggins 参数 χ 的乘积大于 10.5 时, 即 $\chi N > 10.5$, 嵌段共聚物自组装处于强分相区(SSL), 其分离相的界面非常窄, 而且其微区较纯; 当 $\chi N < 10.5$ 时, 则处于弱分相区(WSL), 其分离相的界面变宽, 且微区变得相对不纯, 共聚物分子链保持相对较大程度上的无扰。SSL 区和 WSL 区的分界线为 ODT(有序/无序转变)。

图 2 是 AB 二嵌段共聚物自组装的理论和实验相图, 其中(a)为自洽场理论预测的结果^[22]; (b)为 PS(聚苯乙烯)-*b*-PI(聚异戊二烯)自组装二嵌段共聚物的实验相图^[23]。从自洽场理论相图可以看出, 当体系在 ODT 转变曲线以上时, 其热力学稳定的自组装纳米微结构有 S(球形)、C(棒状)、G(双连续螺状)和 L(层状), 且相图相对于 $f_A = 1/2$ (f_A 为 A 嵌段在共聚物中所占的分数)总体上左右对称。当 f_A 在 $1/2$ 附近时, 即基本对称的二嵌段共聚物, 体系自组装形成稳定的层状相; 增大共聚物组成的不对称性, 纳相界面发生弯曲, 依组成不对称性的变化会依次出现螺状、棒状、球形的不同形态。相图中两个较大的区域为六方堆积的棒状相和体心立方的球状相。另外, 该理论相图中在 S 区和 ODT 曲线之间还存在一个非常小的 CPS(紧密堆积球装相)区。而 G 则是一个存在于 L 区、C 区和 ODT 之间的非常窄的区域^[24]。对于稳定的六方堆积的棒状相(f_A 大于 $1/2$), 体积较小的 B 嵌段堆积进棒内, 这种能量有利的排列允许长的 A 嵌段位于 AB 界面突出的一侧, 从而补偿了构象熵的减少, 同时也减少了弹性能。

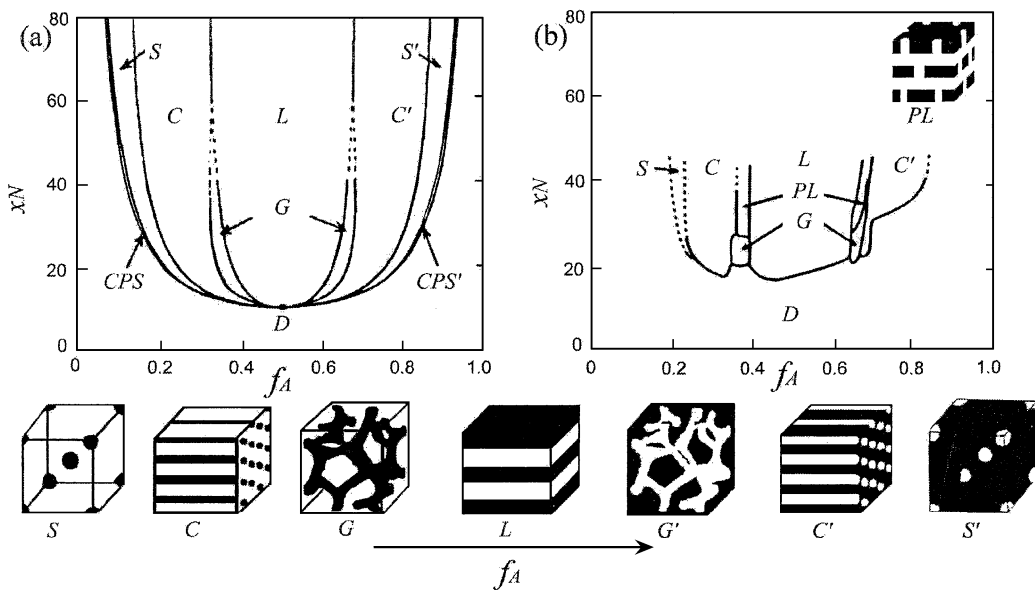


图 2 AB 二嵌段共聚物本体自组装的理论和实验相图

(a) 自洽场理论预测的结果; (b) PS-*b*-PI 二嵌段共聚物的实验相图; 下面为相图中的符号所代表的相态结构示意图, 其中 CPS 为紧密堆积球状, D 为无序相态

图2中(b)的PS-*b*-PI自组装二嵌段共聚物的实验相图与理论相图基本相似。其中有以下几点例外。首先,实验相图相对于 $f_A=1/2$ 存在一个总体上的不对称,主要是由于苯乙烯单体和异戊二烯单体有不同的尺寸和形态以及苯乙烯-异戊二烯相互作用用单个的 χ_{IS} 参数(χ_{IS} 为异戊二烯-苯乙烯相互作用的Flory-Huggins参数)表达并不准确[χ_{IS} 和 χ_{SI} (χ_{SI} 为苯乙烯-异戊二烯相互作用的Flory-Huggins参数)在实际体系中会有差别],而这些在自洽场理论处理中并未考虑;其次,实验相图中发现了一个寿命极长的过度结构PL(多孔层状),进一步的理论计算^[25]和实验处理^[26]都证明了PL的介稳性;最后,两个相图在接近ODT线存在差异。在实验相图中,无序相和各种热力学稳定相直接过渡;而自洽场理论相图中,仅仅BCS(体心立方球状相)和CPS球形有序相与无序相的转变直接过渡,其余有序相和无序相的转变都集中在临界点[$\chi_{\text{AB}} N=10.5$ (χ_{AB} 为A嵌段和B嵌段之间的Flory-Huggins相互作用参数), $f_A=1/2$]。这是因为在弱的一级ODT曲线附近,组成涨落变得重要^[27]。另外的研究也给出了其它几类嵌段共聚物的实验相图,如PEP(聚乙烯/丙烯)-PEE(聚乙烯基乙烯)^[23]、PE(聚乙烯)-PEE^[28]、PS-P2VP(聚2-乙烯基吡啶)^[29]、PS-LC^[30](LC为液晶嵌段)。

自从1995年以来,Stadler^[19]等人对ABC三嵌段共聚物的自组装行为进行了比较详细的研究。迄今已发现了多于一打的纳米有序结构,而且其有序性也更为复杂^[31]。嵌段设计微小的改变会引起体系自组装行为非常大的变化。在自组装ABC三嵌段共聚物体系中,除了在AB二嵌段共聚物体系中已经存在的 χ_{AB} 及 f_A 参数以外,又增添了 χ_{BC} 、 χ_{AC} (χ_{BC} 、 χ_{AC} 分别为B嵌段和C嵌段以及A嵌段和C嵌段之间的Flory-Huggins相互作用参数)和 f_B (f_B 为B嵌段在共聚物中所占的分数)等参数。参数的增加为发现新的有序结构提供了契机,这样丰富的有序结构兼具学术及商业价值。值得注意的是体系的复杂也同时增加了研究的难度,尤其表现在体系中将可能存在更多、寿命更长的过渡相结构,实验中将很难判定是否为热力学平衡态或介稳态。另外Zheng和Wang^[31],及Matsen^[32]也对该体系进行了理论处理;Matsushita等人^[33]也有此方面的工作报道。

Stupp的小组对刚柔三嵌段共聚物的本体自组装行为进行了研究。起初他们报道的刚柔三嵌段共聚物的构成如下^[34]:其中柔性二嵌段由聚苯乙烯和聚异戊二烯组成,刚性嵌段则由通过酯键连接的联苯酯组成。他们发现通过一定的分子设计,该嵌段共聚物可以自组装形成精美分立的蘑菇形超分子纳米结构材料。最近,他们又报道了以共轭聚合物聚对苯乙烯(PPV)和联苯酯共同组成刚性嵌段的刚柔嵌段共聚物^[35]、以及刚性嵌段中含有在有机/聚合物发光二极管中具有洞穴传输性质的三苯基胺(TPA)的刚柔嵌段共聚物^[36],这将对这类超分子纳米材料的光电功能具有重要意义。

如果嵌段共聚物中有一种嵌段或一种以上嵌段具有液晶性质,则称之为液晶嵌段共聚物^[37]。在该体系的自组装行为中,同时存在两种有序行为,即作为嵌段共聚物的自组装相分离有序和在纳米相微区内的液晶有序行为,在此二者的相互作用成为问题的核心,也是该体系的科学及应用价值所在。多数实验都发现^[38],液晶的有序行为会使嵌段共聚物的自组装相分离行为相对于传统的体系发生改变,或者某些相态消失,或者产生新相态;另一方面,不同的纳米相分离会使液晶的有序行为发生改变。尽管目前这一领域已有不少文献报道,但尚处于实验积累阶段。最近,周其凤教授^[39]小组采用TEMPO活性/可控自由基聚合方法合成了液晶嵌段为甲壳型液晶的液晶嵌段共聚物,为该体系的研究提供了新的思路。

2.2 嵌段共聚物在选择性溶剂中的缔合行为

通常,在选择性溶剂中,二嵌段共聚物自组装缔合形成窄分布、数十个纳米大小的球形胶束,该胶束由两个同心区组成,内核为不溶性嵌段,外壳为溶剂溶胀嵌段。其胶束化遵循封闭缔合模型,

同时体系中存在胶束和单分子间的平衡^[40]。AB 二嵌段共聚物在对于 A 选择性的溶剂中,其自组装胶束结构依共聚物组成不同,通常被认为如图 3 所示的两种模型^[41]。当 N_A 远远大于 N_B 时,形成图 3(a)的星型胶束(Star-like micelle)(由于其形状类似于星型聚合物而得名);当 N_B 远远大于 N_A ,形成图 3(b)所示的平头胶束(Crew-cut micelle)。假定 A、B 两嵌段具有高的不相容性,且溶剂为高选择性,可以从热力学的角度对两种结构模型进行简单的推算[在此条件下,胶束被认为有一个比较清晰的界面(sharp interface),两嵌段的连接点位于界面处]。

对于星型胶束有:

$$R_{\text{core}} \approx f^{\frac{1}{3}} N_B^{\frac{1}{3}} a \approx N_B^{\frac{3}{5}} a$$

$$R \approx N_B^{\frac{4}{25}} N_A^{\frac{3}{5}} a$$

其中 a 为特征链段长度。

对于平头胶束则有:

$$R \approx N_B^{\frac{2}{3}} a \quad R_{\text{core}} \approx N_B^{\frac{2}{3}} a$$

以上简单推算的结果与自洽场理论计算的结果基本相符^[42]。

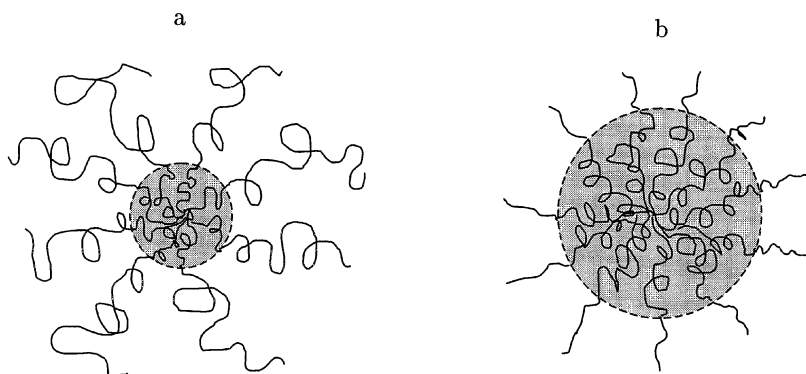


图 3 嵌段共聚物胶束的两种结构模型

a—星型胶束;b—平头胶束

另外, Antonietti 等人^[43]的研究表明,对于二嵌段、三嵌段及接枝共聚物胶束,其胶束缔合数(Z)有如下关系:

$$Z = Z_0 N_A^2 N_B^{-0.8}$$

其中 Z_0 为与相互作用参数 χ 、单体体积及堆积参数有关的参数; N_A 为不溶性嵌段的聚合度; N_B 为可溶性嵌段的聚合度。并且发现这一关系也实用于小分子表面活性剂。图 4 给出了 Z 与 N_A 的关系图。

胶束化过程的热力学分析^[40,44]主要有两种模型,即相分离模型(Phase separate model)和质量作用模型(Mass action model)。相分离模型认为体系在 CMC 值时,胶束形成了一个分离的相;而质量作用模型认为胶束和未缔合的单分子处于缔合和解缔合的平衡。对于嵌段共聚物在选择性溶剂中的胶束体系,如果未缔合的自由单分子的浓度不变且等于 CMC 值(对于相分离模型)或胶束缔合数较大(对于质量作用模型)则形成胶束的标准自由能可表达如下:

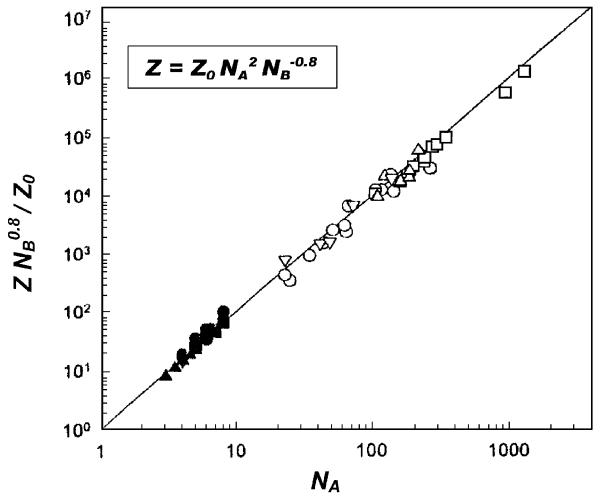


图 4 嵌段共聚物、接枝共聚物及小分子表面活性剂胶束体系胶束缔合数 (Z) 与分子参数 N_A 的关系图
○: 聚苯乙烯-聚 4-乙烯基吡啶/甲苯; □: 聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸/二氧六环-水; △: 聚甲基丙烯酸-聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸/二氧六环-水; ▽: 聚(苯乙烯/马来酸酐)-*g*-聚氧乙烯/水; ●: 烷基乙二醇/水; ■: 烷基溴化铵/水; ▲: 烷基磺酸盐/水; ▼: 烷基硫酸盐/水。

$$\Delta G^\circ = RT \ln(X_{\text{CMC}}) \tag{1}$$

又根据 Gibbs-Helmholtz 方程可以得到其标准化焓变和熵变的方程如下:

$$\Delta H^\circ = R \left[\frac{d \ln(X_{\text{CMC}})}{d T^{-1}} \right] P \tag{2}$$

$$\Delta S^\circ = (\Delta H^\circ - \Delta G^\circ) / T \tag{3}$$

又, 对于嵌段共聚物的胶束化, 有如下关系:

$$\frac{d \ln(X_{\text{CMC}})}{d T^{-1}} = \frac{d \ln(X)}{d T_{\text{CMF}}^{-1}} \ln(X_{\text{CMC}}) \tag{4}$$

由方程(4)和方程(2)可以推导出标准化焓变如下式所示, 该表达式的参数可以通过实验较为方便的确定。

$$\Delta H^\circ = R \frac{d \ln(X)}{d T_{\text{CMF}}^{-1}} \tag{5}$$

X_{CMC} 是以摩尔分数为单位的 CMC 值; X 是以摩尔分数为单位的浓度值。

最近, 人们通过对在选择性溶剂中嵌段共聚物自组装体系的适当设计, 发现了更为丰富的缔合结构。这些结构不仅可用于各类微结构材料的制备, 更有意义的是, 这些自组装特性具有一定的仿生性(Biomimetic), 将促使人们沟通合成大分子与生命现象这两个领域, 进而为理解生命现象提供帮助。Eisenberg 小组^[45]对 PS-*b*-P4VP(离子化)(聚 4-乙烯基吡啶)、PS-*b*-PAA(聚丙烯酸)以及 PS-*b*-PEO 等嵌段共聚物在不同选择性介质中自组装研究发现了球形、棒状、囊泡、层状、大化合物胶束(Large compound micelle)以及他们的混合体等缔合体。Talingting 等^[46]发现 PS-*b*-P2VP 和 P2VP-*b*-PEO 两种嵌段共聚物混合在选择性介质中, 会形成一种三层的洋葱形(Onion-type)胶束。Bates^[47]等对 PB(聚丁二烯)-*b*-PEO 嵌段共聚物在选择性溶剂中的研究发现巨型的蠕虫状胶束, 以及采用嵌段共聚物自组装形成类脂质体^[48], 作者称之为聚合物基脂质体(Polymersomers)。Cheng^[49]对 PS-PEO-PS 三嵌段共聚物在水溶液中缔合行为的研究发现, 体系形成了尺寸较大的、多分散的球形缔

合体。另外, Jenekhe 和 Chen^[50] 在研究刚柔嵌段共聚物在选择性介质中的自组装时发现了直径为几个微米的大的空心胶束。有趣的是 Finkelmann 等人^[51] 创造性的研究了液晶嵌段共聚物在向列型液晶溶剂中的自组装行为, 发现当共聚物中液晶的重量分数在 0.46~0.85 之间时, 体系自组装形成线形的缔合体, 该线形体的直径较为均一, 约为 2~3 μm , 且其长轴顺从向列型液晶介质的指向场, 作者认为该线形缔合体的结构为双层囊泡结构。

把嵌段共聚物的一个嵌段设计为树枝状大分子, 构筑的两亲线型-树枝状嵌段共聚物在水溶液中可以组装成有趣的超分子缔合体。最近, PEO-dendr-苯甲醚^[52] (dendr 代表树枝状)、PS-dendr-丙二亚胺^[20, 43]、PEO/聚(2-甲基-2-噁唑啉)-dendr-聚酰氨基胺^[54]、PEO-dendr-聚赖氨酸^[55]、PEO-dendr-碳硅烷^[56] 等两亲线型-树枝状嵌段共聚物都得到了研究。如 Meijer^[20] 对 PS-dendr-丙二亚胺共聚物在水介质中的缔合行为的研究发现, PS-dendr-(NH₂)₃₂ 形成了球型胶束、PS-dendr-(NH₂)₁₆ 形成了棒状胶束、PS-dendr-(NH₂)₈ 形成了囊泡结构。

2.3 嵌段共聚物薄膜自组装

随着聚合物表/界面研究的深入^[57], 启示人们把表/界面场引入嵌段共聚物自组装行为的研究中, 即把自组装嵌段共聚物限制在几十到几百个纳米厚的薄膜中, 去考察其自组装行为^[58]。在嵌段共聚物薄膜自组装体系中, 除去本体嵌段共聚物的参数外, 又引入了两个新的参数, 即膜体的厚度和表/界面场。在该体系的研究中, 控制膜体的厚度和表/界面场变得相当重要。可以采用适当的旋涂(SP)技术获得具有一定厚度的均一的膜^[59]。同时, 可以采用表面涂层的方法, 如无规共聚物刷^[60]和自组装单层膜^[61]来精确调控表/界面场。

目前的工作主要集中在对能自组装形成层状结构的对称二嵌段共聚物的研究。Matsen^[62] 采用自洽场理论进行了计算, 得到了如图 5 的相图。其理论处理是对 AB 二嵌段共聚物、在假定膜体两个表面都在等同的限制墙 (confining wall) 的受限条件下进行的。如果只有 A 亲和限制墙, 而 B 不亲和, 则自组装形成图 5 中 (a) 和 (b) 两种拓扑结构。其中 (a) 为膜体厚度正好为嵌段共聚物层周期的一倍; (b) 为膜体厚度正好为嵌段共聚物层周期的两倍。 (c) 为 A、B 同等亲和两个限制墙情况下的拓扑结构。 (d) 为 A 和 B 同样亲和上限制墙, 而仅有 A 亲和下限制墙时的自组装拓扑结构。如果限制墙有一侧为真空或大气, 且膜体厚度又不能和层周期匹配,

则在真空或大气限制墙的一侧会自组装形成高度或深度为半个层周期的“岛”(island)或“洞”(hole)表面拓扑结构, 以平衡体系的能量。这些结论在实验中都基本上得到了较为一致的证实。但无论如何, 人们对嵌段共聚物薄膜自组装物理行为的理解尚处于初期, 期待研究的有更困难的问题如动力学过程^[63]以及更多的体系, 如不对称嵌段共聚物^[64]、结晶或液晶嵌段共聚物^[65]、ABC 三嵌段共聚物以及更为复杂分子设计的嵌段共聚物^[66]。

无疑, 本体嵌段共聚物能自组装形成大量复杂几何形态的有序周期性微结构的特性, 将赋予自组装嵌段共聚物薄膜重要的科学及应用价值。可应用于表面涂料^[67]、多孔膜^[68]、光波导^[69]及膜

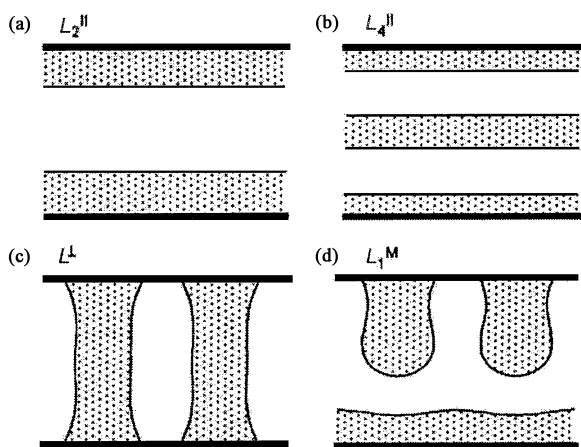


图 5 对称 AB 二嵌段共聚物的薄膜自组装

板^[70]等方面。

3 结束语

综上所述,嵌段共聚物能够自组装形成形态、结构丰富的周期性有序材料,其有序微结构的尺寸可以通过分子及材料设计从纳米级到亚微米级,乃至微米级。这样的微尺寸范围无疑对理论研究和实际应用都有重要意义。在理论研究方面,可以借用嵌段共聚物自组装的思想,去设计、构筑使另外的分子有序态(如液晶、结晶等)受限,其微区范围尺寸从纳米到微米级,从而增进人们去理解这些分子有序态在空间尺寸发生变化(空间尺寸为分子有序基元的几倍、几十倍或成百倍)的情况下会作出如何调整,以及这一调整反过来又会去如何影响嵌段共聚物自组装的形态、结构及有序性等,这样一个高级结构体系也同时富有应用意义。在应用方面,自组装嵌段共聚物已经被大量用于纳米材料的制备,如金属/半导体纳米粒子、有机光电纳米材料、纳米结构材料、介孔陶瓷、纳米刻蚀模板、生物医用材料、光子晶体等。

参考文献:

- [1] Szwarc M J. Polym Sci Part A Polym Chem, 1998, 36, IX—XV, and references in.
- [2] Rannard S P, Billingham N C, Amnes S P, Mykytiuk J. Eur Polym J, 1993, 29, 407~414; Baines F L, Billingham N C, Amnes S P. Macromolecules, 1996, 29, 3416~3428.
- [3] Patrickios C S, Forder C, Amnes S P, Billingham N C. J Polym Sci Part A Polym Chem, 1996, 34, 1529~1541.
- [4] Sohn B H, Cohen R E. Chem Mater, 1997, 9, 264~269.
- [5] Patten T E, Matyjaszewski K. Adv Mater, 1998, 10, 901~915; ibid, Acc Chem Res, 1999, 32, 895~903.
- [6] Ma Q G, Wooly K L. J Polym Sci Part A Polym Chem, 2000, 38, 4805~4820; Wang G J, Yan D Y. Chinese Sci Bull, 2000, 45, 1948~1953; Liu Y F, Wan X L, Ying S K. Chem J Chinese Univ, 2000, 21, 1157~1159; Ramakrishnan A, Dhamodharan R. J Macromol Sci Pure, 2000, 37, 621~631; Fu Z F, Liu H T, Shi Y, et al. Chem J Chinese Univ, 2000, 21, 980~982; Cheng S Y, Xu Z S, Yuan J J, Ji P J, Xu J, Ye M L, Shi L H. J Appl Polym Sci, 2000, 77, 2882~2888.
- [7] Tsoukatos T, Pispas S, Hajichristidis N. Macromolecules, 2000, 33, 9504~9511; Hua F J, Yang Y L. Polymer, 2001, 42, 1361~1368; Lacroix-Desmazes P, Delair T, Pichot C, et al. J Polym Sci Part A Polym Chem, 2000, 38, 3845~3854; Zou Y S, Lin J, Zhuang R C. Macromolecules, 2000, 33, 4745~4749.
- [8] Mitsuami Y, Donovan M S, Lowe A B, et al. Macromolecules 2001, 34, 2248~2256; Zhu M Q, Wei L H, Li M, Jiang L, et al. Chem Commun, 2001, 365~366.
- [9] Qin S H, Qiu K Y. J Polym Sci Part A Polym Chem, 2001, 39, 1450~1455; Acar M H, Gulkanat A, Seyren S, et al. Polymer, 2000, 41, 6709~6713.
- [10] 袁建军. PS-*b*-PEO-*b*-PS 三嵌段共聚物的 ATRP 合成与性质研究. 武汉: 湖北大学, 1999.
- [11] Ramireddy C, Tuzar Z, Prochazka K, Webber S E, Munk P. Macromolecules, 1992, 25, 2541~2545.
- [12] Morishima Y, Hashimoto T, Itoh Y, et al. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1982, 20, 299~310.
- [13] Gehlsen M D, Bates F S. Macromolecules, 1993, 26, 4122~4127.
- [14] Antonietti M, Forster S, Hartmann J, Oestreich S. Macromolecules, 1996, 29, 3800~3806.
- [15] Iyengar D R, Perutz S M, Dai C A, et al. Macromolecules, 1996, 29, 1229~1234.
- [16] Kramer E, Forster S, Goltner C, Antonietti M. Langmuir, 1998, 14, 2027~2081.
- [17] Zhu J, Eisenberg A, Lennox R B. J Am Chem Soc, 1991, 113, 5583~5588.
- [18] Lauer J H, Ashraf A, Smith S D, et al. Supramol Sci, 1997, 4, 121~126; Choi Y K, Bae Y H, Kim S W. Macromolecules, 1998, 31, 8766~8774; Chrissopoulou K, Tselikas Y, Anastasiadis S H, et al. Macromolecules, 1999, 32, 5115~5126; Fernyhough C M, Young R N, Teck R D. Macromolecules, 1999, 32, 5760~5764.
- [19] Stadler R, Auschra C, Beckmann J, et al. Macromolecules, 1995, 28, 3080~3097; Erukhimovich I, Abetz V, Stadler R. Macromole-

- cules, 1997, 30; 7435~7443; Neumann C, Lovedary D R, Abetz V, Stadler R. *Macromolecules*, 1998, 31; 2493~2500; Breiner U, Krappe U, Thomas E L, Stadler R. *Macromolecules*, 1998, 31; 135~141; Elbs H, Fukunaga K, Stadler R, et al. *Macromolecules*, 1999, 32; 1204~1211; Huckstadt H, Goldacker T, Gopfert A, Abetz V. *Macromolecules*, 2000, 33; 3757~3761.
- [20] van Hest J C M, Delnoye D A P, Baars M W P L, et al. *Science*, 1995, 268; 1592~1595.
- [21] 朱麟勇, 童晓峰, 李妙贞, 王尔鉴. *化学学报*, 2000, 58; 609~611.
- [22] Bates F S, Fredrickson G H. *Annu Rev Phys Chem*, 1990, 41; 525~557; Matsen M W, Schick M. *Phys Rev Lett*, 1994, 72; 2660~2663; Matsen M W, Schick M. *Macromolecules*, 1994, 27; 6761~6767; Matsen M W, Bates F S. *Macromolecules*, 1996, 29; 1091~1098.
- [23] Forster S, Khandpur A K, Zhao J, et al. *Macromolecules*, 1994, 27; 6922~6935; Khandpur A K, Forster S, Bates F S, Hamley I W, Ryan A J, Bras W, Almdal K, Mortensen K. *Macromolecules*, 1995, 28; 8796~8806.
- [24] Hajduk D A, Harper P E, Gruner S M, et al. *Macromolecules* 1994, 27; 4063~4075; Schulz M F, Bates F S, Almdal K, Mortensen K. *Phys Rev Lett*, 1994, 73; 8689~8691.
- [25] Qi W, Wang Z G. *Phys Rev E*, 1997, 55; 1682~1688.
- [26] Hajduk D A, Takenouchi H, Hillmyer M A, et al. *Macromolecules*, 1997, 30; 3788~3795.
- [27] Fredrickson G H, Helfand E. *J Chem Phys*, 1987, 87; 697~705; Bates F S, Rosedale J H, Fredrickson G H, Glinka G H. *Phys Rev Lett*, 1988, 61; 2229~2232.
- [28] Zhao J, Majumdar B, Schulz M F, et al. *Macromolecules*, 1996, 29; 1204~1215.
- [29] Schulz M F, Khandpur A K, Bates F S, et al. *Macromolecules*, 1996, 29; 2857~2867.
- [30] Fischer H, Poser S, Arnold M. *Liq Cryst*, 1995, 18; 503~513.
- [31] Zheng W, Wang Z G. *Macromolecules*, 1995, 28; 7215~7223.
- [32] Matsen M W. *J Chem Phys*, 1998, 108; 785~796.
- [33] Mogi Y, Nomura M, Kotsuji H, et al. *Macromolecules*, 1994, 27; 6755~6760; Matsushita Y, Suzuki J, Seki M. *Physica B*, 1998, 248; 238~242.
- [34] Stupp S I, LeBonheur V, Walker K, et al. *Science*, 1997, 276; 384~389; Zubarev E R, Pralle M U, Li L M, Stupp S I. *Science*, 1999, 283; 523~526; Pralle M U, Whitaker C M, Braun P V, Stupp S I. *Macromolecules*, 2000, 33; 3550~3556.
- [35] Tew G N, Li L M, Stupp S I. *J Am Chem Soc*, 1998, 120; 5601~5602; Tew G N, Pralle M U, Stupp S I. *J Am Chem Soc*, 1999, 121; 9852~9866.
- [36] Tew G N, Pralle M U, Stupp S I. *Angew Chem Int Eng Ed*, 2000, 39; 517~521.
- [37] Chiellini E, Galli G, Angeloni A S, Laus M. *TRIP*, 1994, 2; 244~250.
- [38] Poser S, Fischert H, Arnold M. *Prog Polym Sci*, 1998, 23; 1337~1379; Mao G, Ober C K. *Acta Polym*, 1997, 48; 405~422; Walther M, Finkelmann H. *Prog Polym Sci*, 1996, 21; 951~979.
- [39] Wan X H, Tu Y F, Zhang D, Zou Q F. *Chin J Polym Sci*, 1998, 16; 377~380.
- [40] 嵇培军, 徐坚, 叶美玲, 施良和. *高分子通报*, 1999, 4; 11~13.
- [41] Halperin A. *Macromolecules*, 1987, 20; 2943~2946; Halperin A, Tirrell M, Lodge T P. *Adv Polym Sci*, 1992, 100; 31~71.
- [42] Bluhm T L, Whitemore M D. *Can J Chem*, 1985, 63; 249~252.
- [43] Forster S, Zisenis M, Wenz E, Antonietti M. *J Chem Phys*, 1996, 104; 9956~9970.
- [44] Alexandridis P, Hatton T A. In *Polymeric Materials Encyclopaedia*, Ed By Salame J C, Vol 1 CRC Press, 1996, 743~754.
- [45] Yu K, Bartels C, Eisenberg A. *Macromolecules*, 1998, 31; 9399~9402; Yu G, Eisenberg A. *Macromolecules*, 1998, 31; 5546~5549; Yu K, Eisenberg A. *Macromolecules*, 1998, 31; 3509~3518; Yu Y, Zhang L, Eisenberg A. *Macromolecules*, 1998, 31; 1144~1154; Shen H, Zhang L, Eisenberg A. *J Am Chem Soc*, 1999, 121; 2728~2740.
- [46] Talingting M R, Munk P, Webber S E, Tuzar Z. *Macromolecules*, 1999, 32; 1593~1601.
- [47] Won Y-Y, Davis H T, Bates F S. *Science*, 1999, 283; 960~963.
- [48] Discher B M, Won Y-Y, Ege D S, Lee J C-M, Bates F S, Discher D E, Hammer D A. *Science*, 1999, 284; 1143~1146.
- [49] 程时远, 徐祖顺, 袁建军. *化学学报*, 2000, 58; 368~370.
- [50] Jenekhe S A, Chen X L. *Science*, 1998, 279; 1903~1907; Jenekhe S A, Chen X L. *Science*, 1999, 283; 372~375.
- [51] Waither M, Faulhammer H F, Finkelmann H. *Macromol Chem Phys*, 1998, 199; 223~237.

- [52] Leduc M R, Hayes W, Frechet J M J. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 1998, 36, 1~10; Gitsov I, Frechet J M J. *Macromolecules*, 1994, 27, 7309~7313.
- [53] van Hest J C M, Baars M W P L, Elissen-Roman C, van Ggenderen M H P, Meijer E W. *Macromolecules*, 1995, 28, 6689~6691; Roman C, Fischer H R, Meijer E W. *Macromolecules*, 1999, 32, 5525~5531.
- [54] Iyer J, Fleming K, Hammond P T. *Macromolecules*, 1998, 31, 8757~8765; Iyer J, Hammond P T. *Langmuir*, 1999, 15, 1299~1306.
- [55] Chapman T M, Hiller G L, Mahan E J, Shaffer K A. *J Am Chem Soc* 1994, 116, 11195~11196.
- [56] Chang Y, Kwon Y C, Lee S C, Kim C. *Macromolecules*, 2000, 33, 4496~4500.
- [57] 吴人杰. 高聚物的表面与界面. 北京: 科学出版社, 1999.
- [58] Matsen M W. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 1998, 3, 40~47.
- [59] Lambooy P, Russell T P, Kellogg G J, et al. *Phys Rev Lett*, 1994, 72, 2899~2902; Koneripalli N, Singh N, Levicky R, et al. *Macromolecules*, 1995, 28, 2897~2904.
- [60] Mansky P, Lui Y, Huang E, et al. *Science*, 1997, 275, 1458~1460; Kellogg G J, Walton D G, Mayes A M, et al. *Phys Rev Lett*, 1996, 76, 2503~2506; Mansky P, Russell T P, et al. *Phys Rev Lett*, 1997, 79, 237~240; Mansky P, Russell T P, Hawker C J, et al. *Macromolecules*, 1997, 30, 6810~6813.
- [61] Genzer J, Kramer E J. *Phys Rev Lett*, 1997, 78, 4946~4949; Heier J, Kramer E J, Walheim S, Krausch G. *Macromolecules*, 1997, 30, 6610~6614.
- [62] Matsen M W. *J Chem Phys*, 1997, 106, 7781~7791.
- [63] Grim P C M, Nyrkova I A, Semenov A N, et al. *Macromolecules*, 1995, 28, 7501~7513; Joly S, Raquois A, Paris F, et al. *Phys Rev Lett*, 1996, 77, 4394~4397.
- [64] Singh N, Kudrle A, Sikka M, Bates F S. *J Phys II*, 1995, 5, 377~396; Radzilowski L H, Carvalho B L, Thomas E L. *J Polym Sci Part B Polym Phys*, 1996, 34, 3081~3093; Mansky P, Harrison C K, Chaikin P M, et al. *Appl Phys Lett*, 1996, 68, 2586~2588; Park M, Harrison C, Chaikin P M, et al. *Science*, 1997, 276, 1401~1404.
- [65] Sentenac D, Demirel A L, Lub J, de Jeu W H. *Macromolecules*, 1999, 32, 3235~3240.
- [66] Elbs H, Fukunaga K, Stadler R, et al. *Macromolecules*, 1999, 32, 1204~1211.
- [67] Kent M S, Saunders R S, Nelson G C, et al. *Macromolecules*, 1997, 30, 3942~3945; Meiners J C, Elbs H, Ritzi A, et al. *J Appl Phys*, 1996, 80, 2224~2227.
- [68] Hillmyer M A, Lipic P M, Hajduk D A, et al. *J Am Chem Soc*, 1997, 119, 2749~2750.
- [69] Chen J J, Thomas E L, Zimha C G, Rabolt J F. *Macromolecules*, 1995, 28, 5811~5818.
- [70] Park M, Harrison L, Chaikin P M, et al. *Science*, 1997, 276, 1401~1404; Mansky P, Harrison C K, Chaikin P M, et al. *Appl Phys Lett*, 1996, 68, 2586~2588; Mansky P, Chaikin P M, Thomas E L. *J Mater Sci*, 1995, 30, 1987~1992.

The Self-assembly of Block Copolymer and Its Applications in Fabricating Nanomaterials(I)

YUAN Jian-jun¹, CHENG Shi-yuan¹, FENG Lin-xian²

(1. College of Chemistry and Materials Science, Hubei University, Wuhan 430062, China;

2. Institute of Polymer Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: In this paper, the self-assembly behaviors of block copolymer in bulk, selective solvent, and thin film were generally reviewed. In particularly, some very recent advances in this aspect were presented.

Key words: Block copolymer; Self-assembly.