

嵌段共聚物自组装的研究进展

唐 林, 宋 颖, 李冬梅, 马晓燕*

(西北工业大学理学院应用化学系, 西安 710072)

摘要: 自组装是分子间通过非共价键相互作用自发组合形成的一类结构明确、稳定, 同时具有某种特定功能或性能的分子聚集体或超分子结构的现象。嵌段共聚物不仅可以在本体中自组装, 还能在溶液中自组装。本文综述了嵌段共聚物在溶液中自组装的规律及其主要影响因素, 包括嵌段共聚物链段长度、选择性溶剂的性质、嵌段共聚物的浓度、溶液的 pH 值等; 并介绍了计算机模拟中模拟退火(simulated annealing)、自治场理论(self-consistent field theory, SCFT)、蒙特卡洛(Monte Carlo, MC)模拟、耗散粒子动力学(dissipative particle dynamics, DPD)等方法在该领域的应用。

关键词: 自组装; 嵌段共聚物; 影响因素; 计算机模拟

引 言

在溶液中由于嵌段共聚物各嵌段与溶剂之间的热力学差异性会产生微相分离, 并可通过微相分离形成丰富的有序相结构。通过改变嵌段共聚物的组成、链长、外场条件等均可改变嵌段共聚物高度有序的介观形貌。这些具有高度有序介观形貌的高分子材料不仅在生命科学领域具有重要的意义, 并且有望在光电材料、纳米器件、医药等领域获得广泛应用^[1-9], 因此嵌段共聚自组装形态的研究不但成为高分子化学家和高分子物理学家研究的前沿性热点, 也引起了纳米材料领域专家浓厚的兴趣。嵌段共聚物在溶液中的自组装受到很多因素的影响。当嵌段共聚物组成和结构确定后, 还受到嵌段共聚物的链段长度、外界条件等影响。本文综述了链段长度、溶剂、嵌段共聚物的浓度、溶液的 pH 值等几种主要因素对嵌段共聚物最终自组装形貌的影响, 并阐述了模拟退火、自治场理论、蒙特卡洛模拟、耗散粒子动力学等方法在该领域的应用。

1 嵌段共聚物在溶液中自组装的影响因素

1.1 嵌段共聚物链段长度的影响

嵌段共聚物各链段的物理和化学性质一般不同。例如, 某一链段很容易结晶, 而另一个链段却不容易结晶; 有些链段可以很好的溶解在溶剂中, 而另外的一些链段却不能被这种溶剂溶解。嵌段共聚物在溶液中自组装是各链段与溶剂相互作用不同的结果, 改变链段的相对长度会影响这种作用力, 因而会影响聚集体最终的形貌。

Gamys 等^[7]在研究聚(酰氧基丙基三乙基硅烷-*b*-苯乙烯)(PAPTES-*b*-PS)自组装行为时发现链段长度对聚集体形貌有影响。当保持 PAPTES 链段聚合度为 91 时, 随着 PS 链段聚合度从 34 变化到 317, 嵌段共聚物自组装形貌从星型向平头状转变。用动态光散射(DLS)测定的流体力学直径显示, 随着疏水段 PS 聚合度的增加胶束的流体直径增加, 胶束核更加伸展, 最终胶束的形貌发生了改变。

Boissé 等^[8]用可逆断裂-加成转移法(RAFT)合成了一系列聚(碳酸胆固醇甲基丙烯酰氧乙基酯-*b*-*N,N*-二乙基丙烯酰胺)(PMACHol-*b*-PDEAAm), 其中 PMACHol 为疏水段, PDEAAm 为亲水段。这些

基金项目: 西北工业大学本科毕业设计(论文)重点扶持项目, 陕西省自然科学基金(2009JZ004);

作者简介: 唐林(1986—), 女, 湖北省人; 主要研究嵌段共聚物的合成及自组装;

*通讯联系人: E-mail: m_xiao_yana@nwpu.edu.cn.

嵌段共聚物在二氧己烷和水中自组装行为研究结果显示,当疏水段与亲水段的聚合度比例为 45 : 55 时(聚合物 P1),形成的胶束是圆柱状和球状,其流体力学直径大约是 25 ~ 30 nm,长度处于 25 ~ 500 nm 之间。若该比例改为 74 : 26(聚合物 P2),发现形成的长度在 50 nm ~ 1 μ m 之间、直径是 25 ~ 30 nm 的纳米纤维状的胶束。当这个比例增加到 80 : 20(聚合物 P3)时,形成的还是圆柱状和球状的胶束,但是这些胶束的长度小于 200 nm。如图 1 所示:

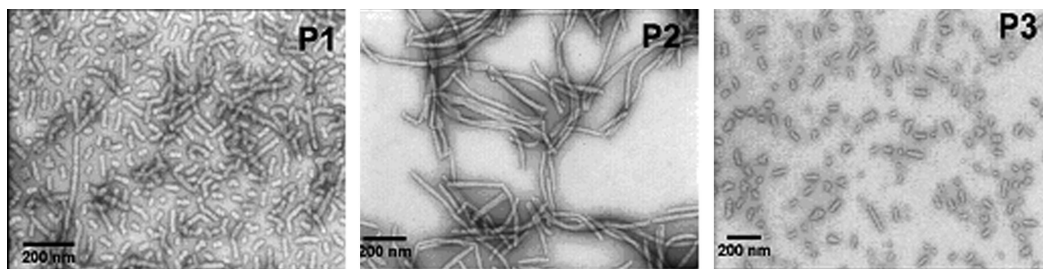


图 1 两亲性嵌段共聚物 PMACHol-*b*-PDEAAm(P1, P2, P3)在水中自组装的透射电子显微镜图

Figure 1 Transmission electron micrographs of self-assemblies of amphiphilic diblock copolymer in water: poly (cholesteryl methacryloyloxyethyl carbonate)-*b*-poly (N, N-diethylacrylamide) (P1, P2, P3)

Yang 等^[9]的研究表明,改变嵌段共聚物 PAA-*b*-PTFCBBMA 中亲油性链段 TPFCBBMA 的长度时,当 TPFCBBMA 的含量较少时形成的是球状的胶束体,当增加其含量时形成的则是珍珠项链状的胶束体。

1.2 溶剂的影响

溶剂作为嵌段共聚物自组装的介质,其极性、溶解度参数及用量等都会影响与嵌段共聚物链段之间的相互作用,进而影响嵌段共聚物在溶液中自组装形貌。

Eisenberg 等^[10]研究了溶剂对胶束形貌的影响趋势,发现当嵌段共聚物溶于某一溶剂时,若溶剂与成核链段之间的溶解度参数越接近,核中所含的溶剂量越多,核的伸展度也就越大;溶剂的极性越低,溶剂与成核链段之间的作用、成壳链段之间的排斥作用越小,这会导致聚集体的数目和核的伸展度都增加;当核的伸展度越大、壳之间的排斥作用越小时,胶束的形貌愈倾向于从球状到圆柱状、囊泡状的转变。

Yu 等^[11]研究选择性溶剂对聚(4-乙烯基吡啶-*b*-苯乙烯-4-乙烯基吡啶)(P4VP₄₃-*b*-PS₃₆₆-*b*-P4VP₄₃)自组装形貌影响时发现,选择性溶剂的种类和用量都会影响自组装形貌。作者首先将共聚物溶解在二氧己烷中,然后缓慢加入选择性溶剂,发现当加入甲醇或水时,聚集体的形貌分别是球状和双层状;同时加入水/甲醇时,随着水的体积分数从 0 增加到 100%,胶束的形貌发生从球状到棒状、囊泡状、双层状的变化,如图 2 所示。

1.3 嵌段共聚物浓度的影响

嵌段共聚物的起始浓度会对成核链段的伸展度、胶束核与溶剂之间的界面张力、成壳链段之间的作用等造成影响,是决定共聚物自组装最终形貌的重要因素之一。

Guo 等^[12]在用原子力显微镜(AFM)研究聚(ϵ -己内酯-*b*-乙二醇- ϵ -己内酯)(PCL-*b*-PEG-*b*-PCL)三嵌段共聚物在水溶液中自组装形貌时观察到,当聚合物浓度较低时,PCL-*b*-PEG-*b*-PCL 自组装成直径差异较小的蠕虫状聚集体,并且这些聚集体整齐排列形成分散的胶束;随着聚合物浓度的增加,这些胶束的尺寸也进一步变大(如图 3 所示);当浓度进一步增大时,这些胶束变成了凝胶体。

Zhao 等^[13]利用透射电子显微镜(TEM)观察 MPEG₁₁₅-*b*-PMALM₄₄在 DMF 和水混合溶剂中的自组装行为时,发现嵌段共聚物自组装形貌也受嵌段共聚物浓度的影响。当嵌段共聚物的浓度是 0.1%(wt)时自组装形成球状聚集体(a);当浓度为 0.5%(wt)时形成的是囊泡(b);当浓度是 3.5%(wt)时形成的是圆柱状胶束(c)。如图 4 所示。

1.4 溶液 pH 值的影响

pH 敏感的共聚物通常含有酸性(羧酸、磺酸)或碱性(铵盐)基团,即含有大量可离子化的基团

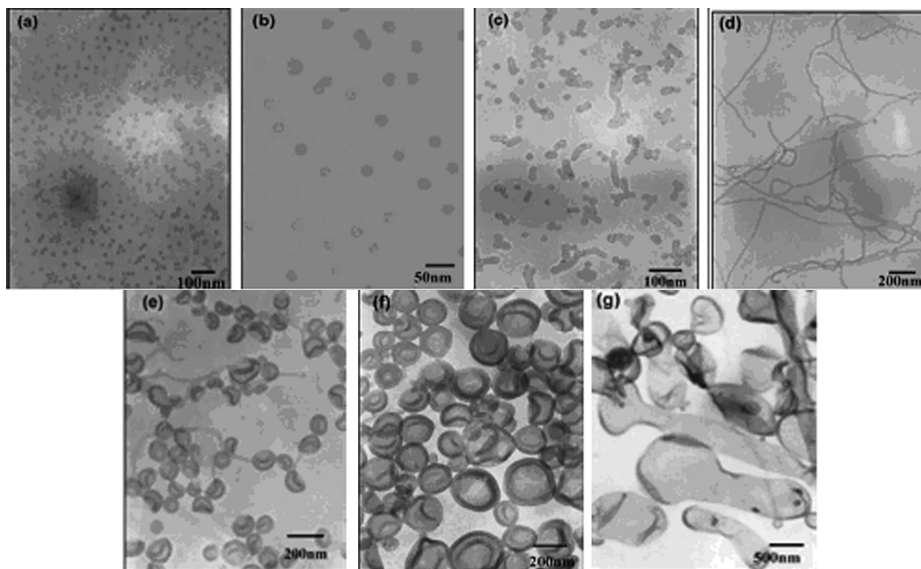


图 2 当混合选择性溶剂水/甲醇中水的含量不同时, (a)0%(wt)(甲醇的含量是 70%(wt)); (b)10%(wt); (c)25%(wt); (d)30%(wt); (e)35%(wt); (f)40%(wt); (g)100%(wt), 浓度为 1%(wt) 的共聚物在二氧己烷/水/甲醇的混合溶剂(除了特殊说明, 所有水和甲醇的含量是都 40%(wt))中形成的聚集体的透射电子显微镜形态图

Figure 2 TEM micrographs of copolymer (1wt%) aggregate morphologies formed in dioxane/water/methanol mixtures (total content of the block-selective solvent mixtures is 40%(wt) except for the special demonstration) with different water content in the block-selective solvent mixtures; (a)0%(wt) (total methanol content is 70%(wt)); (b) 10%(wt); (c)25%(wt); (d) 30%(wt); (e)35%(wt); (f)40%(wt); (g)100%(wt)

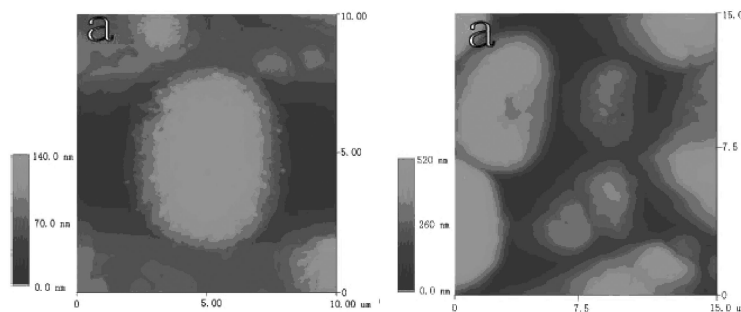


图 3 原子力显微镜下 PCL-PEG-PCL 浓度分别为 2.5×10^{-4} g/mL 和 0.25 g/mL 时的自组装高度图

Figure 3 TM-AFM height images of the assemblies formed 2.5×10^{-4} g/mL and 0.25 g/mL PCL-PEG-PCL copolymer solution

(COO^- 、 NRH_2^+ 、 NR_2H^+ 、 NR_3^+ 等), 在环境的 pH 发生变化时接受或给予质子, 导致亲水/疏水性发生变化, 从而导致胶束的形貌发生变化。

Tang 等^[14] 合成的两嵌段共聚物 PEG-*b*-PMYM 中疏水段 PMYM 含有很不稳定的侧链, 这种侧链会随着溶液 pH 值的变化而水解。他们在研究这种嵌段共聚物自组装形貌时发现, 在中性水中 PEG-*b*-PMYM 可以自组装成胶束状的纳米颗粒结构, 随着 pH 值从 7.4 变化到 4, 胶束的尺寸和形态均有所变化, 如图 5 所示。这种具有 pH 响应特性的嵌段共聚物纳米颗粒将在药物释放领域发挥作用^[15]。

Lejeune 等^[16] 研究了疏水性被改变的两亲性嵌段共聚物 P(*n*BA_{50%}-*stat*-AA_{50%})₉₉-*b*-PAA₉₈ (P_nBA 是聚丙烯酸正丁酯) 在水中的自组装形貌。作者发现加入不同量的 NaOH 分别使 10%、30%、50% 的丙烯酸离子化时, 对应的溶液 pH 分别是 4.6、5.4、6.1。此时由于亲水段中的丙烯酸的离子化和疏水段中的丙烯酸相继的离子化, 导致了成核链段越来越少。通过 TEM 观察可知, 虽然形成的都是球状胶束, 但是胶束尺寸越变越小, 胶束的数量也变少了。如图 6 所示。

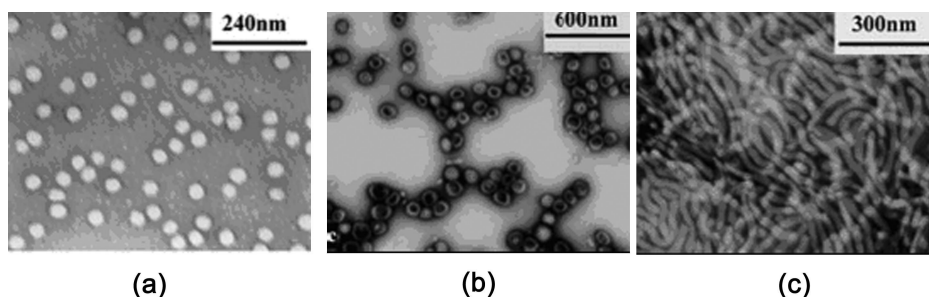


图4 MPEG-*b*-PMALM 溶解在共溶剂中形成不同浓度的溶液后再加入 10% (wt) 的水后的透射电子显微镜图

(a) MPEG₁₁₅-*b*-PMALM₄₄ 在 DMF 中浓度为 0.1 wt% 时形成的球状聚集体

(b) MPEG₁₁₅-*b*-PMALM₄₄ 在 DMF 中浓度为 0.5 wt% 时形成的囊泡

(c) MPEG₁₁₅-*b*-PMALM₄₄ 在 DMF 中浓度为 3.5 wt% 时形成的圆柱状胶束

Figure 4 TEM images of the aggregates prepared by dissolving MPEG-*b*-PMALM in common solvent at different initial polymer concentration before addition of 10 wt % of water. (a) spherical aggregates from MPEG₁₁₅-*b*-PMALM₄₄ dissolved in DMF at 0.1 wt% (b) vesicles from MPEG₁₁₅-*b*-PMALM₄₄ dissolved in DMF at 0.5 wt%, (c) cylindrical micelles from MPEG₁₁₅-*b*-PMALM₄₄ dissolved in DMF at 3.5 wt%

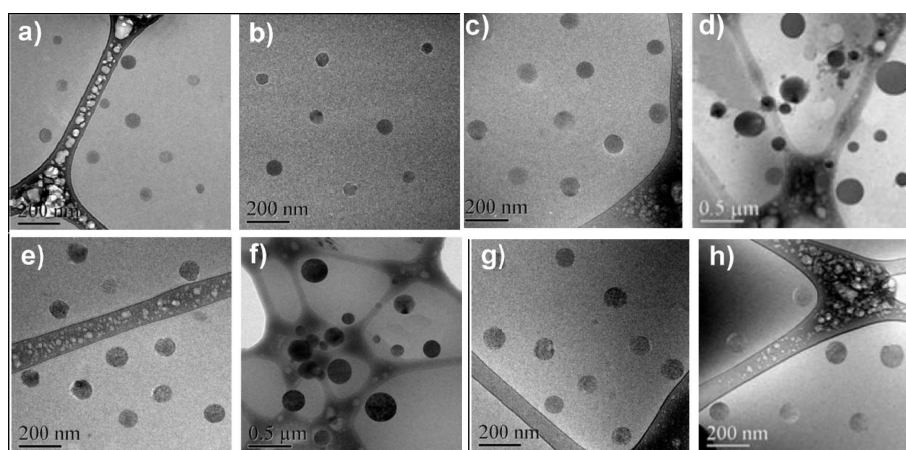


图5 在 pH 值不同的缓冲液中放置不同时间后的 PEG-*b*-PMYM₅₇ 纳米颗粒 (5 mg/mL) 的透射电子显微镜图。

(a) pH = 7.4 放置 0 天; (b) pH = 7.4 放置 3 天; (c) pH = 6, 放置 0 天; (d) pH = 6 放置 3 天;

(e) pH = 5, 放置 0 天; (f) pH = 5 放置 3 天; (g) pH = 4, 放置 0 天; (h) pH = 4 放置 3 天

Figure 5 Cryo-TEM images of PEG-*b*-PMYM₅₇ nanoparticles (5 mg/mL) acquired at different time points after incubation in buffers of different pH. (a) pH 7.4, day 0; (b) pH 7.4, day 3; (c) pH 6, day 0; (d) pH 6, day 3; (e) pH 5, day 0; (f) pH 5, day 3; (g) pH 4, day 0; and (h) pH 4, day 3

2 计算机模拟在自组装的应用

关于嵌段共聚物自组装行为的实验研究已经很多,但是由于实验检测及表征手段不能满足对整个胶束化过程的研究,在研究其动力学过程中还存在很多问题。计算机模拟技术不仅可以解决上述问题,而且还可以降低实验成本,对实验研究也具有指导性。它已经成为辅助理论和实验研究的有力工具,是研究嵌段共聚物自组装形貌的重要手段。

2.1 模拟退火 (Simulated annealing)

模拟退火是由 Kirkpatrick 等^[17]提出的作为一种解决组合优化问题的方法。这种方法需要定义四个基本步骤,即初始构型、能产生所有相关组态的链的试图移动、能量(或目标)函数和降低温度的退火计划。它使系统达到能量全局最小的构型,是一种模拟嵌段共聚物自组装较好的方法。

Kong 等^[18]用这种方法模拟了两亲性三嵌段共聚物 ABA 在 B 的选择性溶剂中的自组装行为。在模

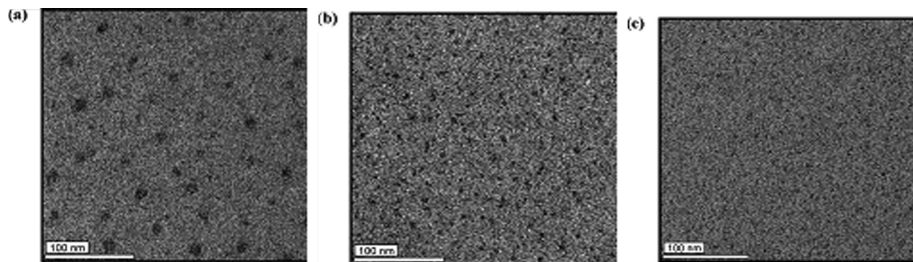


图 6 在水中浓度为 10g/L 的 $P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{99}\text{-b-PA}_{98}$

嵌段共聚物中 10%、30%、50% 的丙烯酸被离子化成为 AA^- 、 Na^+ 后的投射显微镜图

Figure 6 Cryo-TEM of the $P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{99}\text{-b-PA}_{98}$ diblock copolymer dispersed at 10g/L in water at $\alpha=10\%$, 30% , and 50% ionization of the AA units into AA^- , Na^+ units

拟过程中, 作者将每条链中单体的数目设为 24, 并保持 B 与溶剂之间的作用势 $\epsilon_{BS} = -1$, A 与 B 之间的作用势 $\epsilon_{AB} = 1$, A 与溶剂之间的作用势 ϵ_{AS} 保持是正数。这种设定保证了溶剂是 B 的良溶剂而是 A 的不良溶剂, 并且 A 与 B 是不相容的。作者研究了链段长度 n 、作用势 ϵ_{AS} 和共聚物浓度 c_p 对自组装形貌的影响, 如图 7 所示。

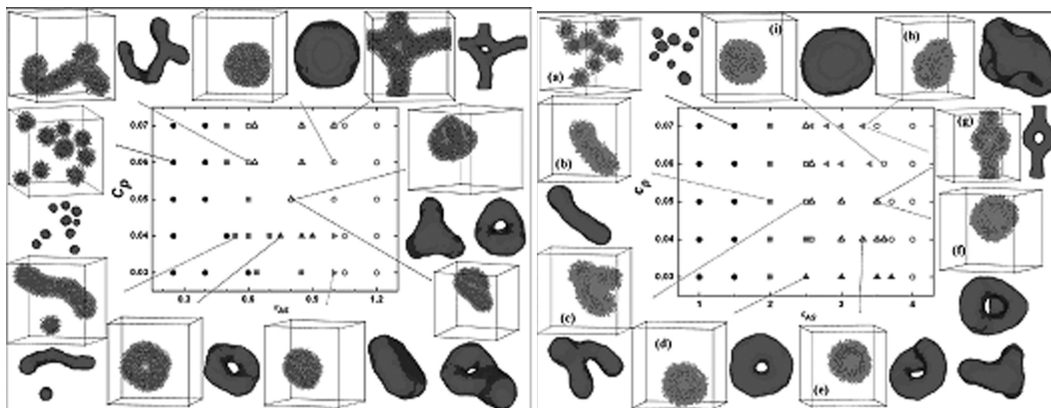


图 7 随 ϵ_{AS} 和 c_p 的变化三嵌段共聚物 $A_{10}B_4A_{10}$ (a) 和 $A_8B_8A_8$ (b) 在 B 段的选择性溶剂中胶束形态的变化。为了清楚地表现及具体形态, B 嵌段被移除

Figure 7 Morphology diagram of triblock copolymers $A_{10}B_4A_{10}$ (a) and $A_8B_8A_8$ (b) in B -selective solvents as functions of ϵ_{AS} and c_p . For clarity, B -block is removed from the micellar structure

2.2 自治场理论 (self-consistent field theory, SCFT)

高分子体系的自治场理论是基于平均场近似的粗粒化模型, 特别适合研究发生相分离的非均相高分子体系在平衡态的相结构及相图, 其突出的优点在于能够考虑链拓扑构型、链序列分布等链的细节特点, 是最成功的用于描述嵌段共聚物平衡自组装形态的理论, 更为重要的是 SCFT 是同时适用于弱分凝、强分凝以及中等程度相分离的高精度理论, 在研究多嵌段共聚高分子本体及稀溶液中的微相分离形态方面具有显著的优点。

Ma 等^[19] 利用 SCFT 研究了 B 和 C 的疏水性对三嵌段共聚物 ABC 在选择性溶剂中自组装形貌的影响。模拟结果显示, 聚集体形貌形态主要受 C 段疏水性的影响, 而聚集体尺寸大小则主要受中间段 B 段疏水性的影响。

Rafael 等^[20] 将 SCFT 应用在模拟对称的丙烯酸类三嵌段共聚物 ABA 在选择性溶剂中的行为, 他们主要采用晶胞近似模拟来提供单个胶束的信息。当胶束没有形成结晶时用这种模拟方法能够比较有效的指导实验。通过模拟作者发现溶剂在胶束核中的分散是均匀的, 其体积分数与这种溶剂与该胶束核链段的均聚物的溶解度相当; 当溶剂与胶束核之间的溶解性降低导致溶剂从胶束核中排除时, 聚集体的数目就会增加。

Suo 等^[21] 主要是利用自洽平均场理论研究 AB 型嵌段共聚物在溶液状态下自组装行为, 发现当共聚物的浓度很高时, 例如当是 $\varphi_c=1$ 时, 体系相分离的行为与熔融状态下的相似。当选择性溶剂的选择性不强时, 体系的相分离行为与在共溶剂中的相分离行为相似; 而当选择性溶剂的选择性很强时, 体系呈现出多种相分离行为。在模拟过程中, 作者还发现高度不对称的嵌段共聚物在选择性强的溶剂中容易形成薄片状与圆柱状共存的聚集体。

2.3 蒙特卡洛 (Monte Carlo, MC)

蒙特卡洛方法在数学上称为随机模拟 (random simulation) 方法、随机抽样 (random sampling) 技术或统计试验 (statistical testing) 方法。由于在分子科学中存在着大量可供 MC 直接模拟的随机性问题, MC 模拟在分子科学中的应用最为广泛。而且, MC 模拟具有坚实的统计力学背景, 所得出的结果较为可信, 因此 MC 方法也常被用于检验理论的正确性。

Ding 等^[22] 在很早以前就利用 MC 方法模拟了温度、聚合物浓度及链段长度等因素对嵌段共聚物自组装形貌的影响。其中链段长度的影响如图 8 所示。

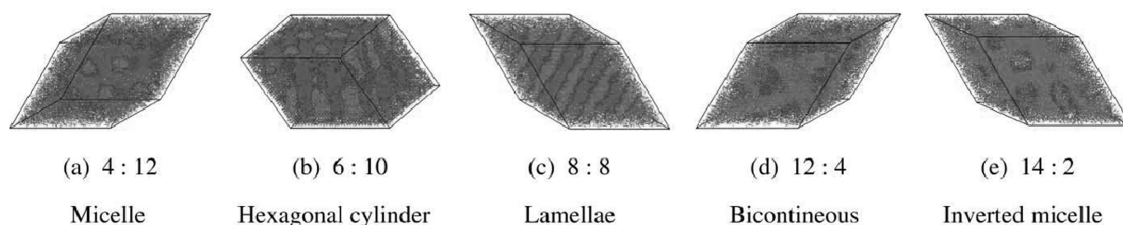


图 8 在含有选择性溶剂的高浓度两亲性表面活性剂或者嵌段共聚物的溶液中形成的有序-无序和有序-有序的组分图, 每幅图的下面是嵌段长度比例

Figure 8 Illustration of composition induced order-disorder and order-order transition in highly concentrated amphiphilic surfactant or block copolymer solutions in selective solvent. Marked under each snapshot is the block length ratio

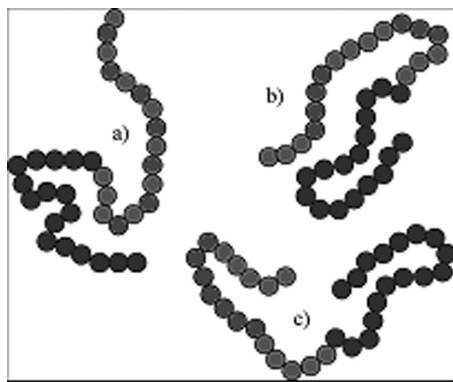


图 9 三种不同的序列分布:

(a) ALT, (b) 2B, (c) 1B. A、S、B 嵌段分别用红色、绿色和蓝色标记(A、S 和 B 分别代表 PS、PSS 和 PMB)

Figure 9 Three types of sequence distributions (a) ALT, (b) 2B, and (c) 1B.

Segments of type A are indicated in red, segments of type S are indicated in green, and segments of type B are indicated in blue (type A, S, and B corresponding to PS, PSS, and PMB, respectively)

Knychala 等^[23] 运用 MC 的协同运动算法研究了对称嵌段共聚物 poly(styrenesulfonate-*b*-methylbutylene) (PSS-PMB) 在熔融状态下的相分离行为, 其中 PSS 嵌段是 PS 随机磺化得到。作者建立了苯乙烯和已经磺化的苯乙烯处于不同序列的三种嵌段共聚物 ALT、2B、1B。结果表明, 基于弗洛里-哈金斯参数 χ 的模拟能够解释 PSS-PMB 出现非薄片状相分离的现象。并且认为当 $\chi=6$ 时, 能够预测像 PSS-PMB 这样具有复杂结构的共聚物的相分离行为, 而且当单体之间的 χ 很大时, 序列效应对相分离的影响很大。

Patti^[24] 利用 MC 模拟了星型嵌段共聚物 $(AB)_n$ ($n=5$) 在 B 的选择性溶剂中的自组装行为。研究发

现临界胶束浓度、聚集体数目等胶束性质受两嵌段长度的影响。当增加疏溶性嵌段 A 的长度时, 嵌段共聚物需要在较高的温度下形成胶束; 相反, 当增加亲溶性嵌段 B 的长度时, 嵌段共聚物胶束的束化则需要较低的温度。研究者用此方法还证明了临界胶束浓度受温度的影响, 并且预测胶束化的焓与熵均与温度有关。

2.4 耗散离子动力学(dissipative particle dynamics, DPD)

耗散离子动力学(dissipative particle dynamics, DPD)方法是由 Hoogerbrugge^[25]、Koelman^[26]首次提出的, 之后经过他人^[27, 28]的多次完善, 现已成功应用于高分子熔体和表面活性剂溶液等具有介观结构的系统。

Lin 等^[29]通过 DPD 方法研究了不同结构的 A-B 型(A、B 分别为亲溶剂和憎溶剂段)嵌段共聚物在不同溶剂中的自组装行为, 发现高分子的分子结构会影响自组装胶束聚集态行为和形貌。对于线性共聚物 $B_y A_x$, 随着 y/x 值的变化, 聚合物链长对胶束聚集态结构有不同的影响; 而对于星形杂臂聚合物 $(B_y)_n (A_x)_m$, 在确定 $m \cdot x = n \cdot y = 24$ 的前提下, m 较大或较小($m = 1$ 或 24)时, 亲溶剂冠状物不能很好地覆盖不溶性核使得胶束趋于结合, 而当 $m = 3 \sim 6$ 时, 冠状物则可以很好地覆盖胶束核。其研究结果说明通过改变高分子的分子结构改变自组装形貌在理论上是可行的。

Li 等^[30]利用这种方法研究了两嵌段共聚物胶束化的动力学和所得胶束溶液在平衡状态时的性质。作者通过控制聚集体的平均数目和不同大小的聚集体的分数来分析嵌段共聚物胶束化的动力学, 发现胶束化可以分为三个过程。在起始阶段, 单聚体迅速结合成二聚体和三聚体, 形成小的胶束; 然后, 这些胶束分裂/融合直到胶束数目稳定不变; 在第三阶段, 不同大小的聚集体数目分布会进行一定的调整, 使整个系统中聚集体的加权平均数目缓慢的增加, 最终聚集体重量分数的分布曲线由多峰变成单峰。作者研究的胶束溶液在平衡状态时的性质包括: 临界胶束浓度、胶束聚集体数目分布和胶束结构等。

Li 等^[31]应用 DPD 模拟了两亲性三嵌段共聚物 ABA 形成环面型胶束的过程。研究结果显示, 两亲性嵌段共聚物首先迅速地自组装成球状和圆柱状的胶束, 然后这些球状胶束和周围的圆柱状的胶束融合形成“U”型胶束体, 这些“U”型胶束体会坍塌, 并且通过两个游离的端部结合转变成环面型。在这些圆环型胶束周围的球状和圆柱状的胶束会不断地融合到环面型胶束中, 最后形成的是只有一个端部的环面型胶束, 如图 10 所示。因此, 80% 的两亲性嵌段共聚物的分子链都被包含在这些环面型胶束中。

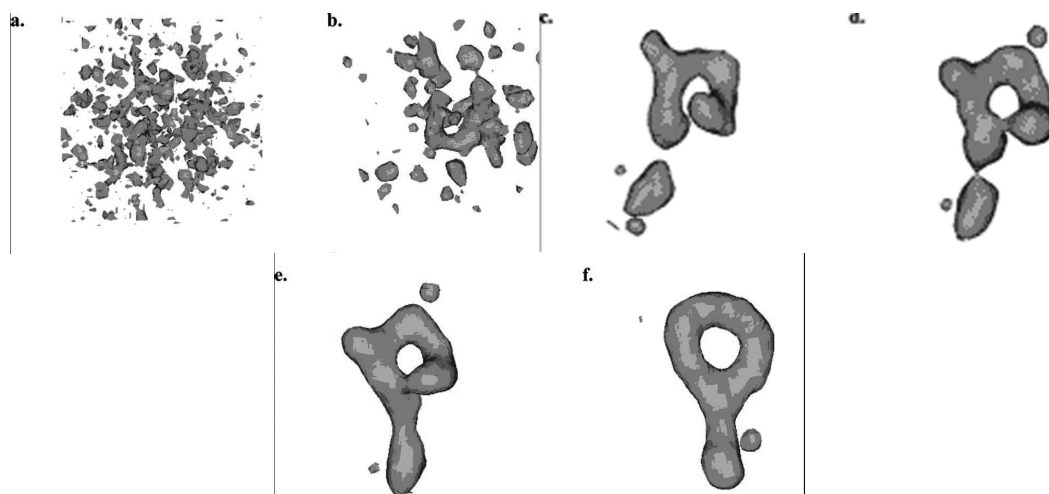


图 10 两亲性三嵌段共聚物在稀溶液中形成含有单个圆环的环面结构在不同时间点的序列快照

不同的时间点 $t =$ (a)500, (b)2500, (c)18000, (d)19000, (e)20000, (f)50000

Figure 10 Sequential snapshots of the formation of a toroidal structure with a single loop from amphiphilic triblock copolymers in dilute solution at $t =$ (a)500, (b)2500, (c)18000, (d)19000, (e)20000 and (f)50000

3 结束语

嵌段共聚物在溶液中的自组装行为除了受到链段长度、溶剂、嵌段共聚物的浓度及溶液的 pH 值的影响外,还受到很多其它因素的影响,例如制备方法^[32]、链段结构^[33]、链段结晶^[34]、温度^[35~36]、氢键^[37~39]、添加剂^[40]等。而且这些因素往往都是相互作用来决定嵌段共聚物自组装的最终形貌,所以需要大量的实验来研究各种因素的影响。计算机模拟技术的出现减少了这种实验的盲目性和成本,是研究嵌段共聚物自组装行为的重要工具。但是,目前模拟研究成果能够与实验研究完全吻合的还是比较少,这可能是由于模拟研究设置的参数与实验参数之间存在一定的差距,从而导致最终结果不同,这也是计算机模拟技术需要克服的不足。嵌段共聚物自组装的研究引起了越来越多领域的关注,相信它形成的介观形貌将为 21 世纪制备新材料提供新的思路。

参考文献:

- [1] He F, Gädt T, Jones M, Scholes G D, Manners I, Winnik M A. *Macromolecules*, 2009, 42(20): 7953~7960.
- [2] Talelli M, Rijcken C J F, van Nostrum C F, Storm G, Hennink W E. *Adv Drug Deliver Rev*, 2010, 62: 231~239.
- [3] Li Z L, Xiong X Y, Li Y P, Gong Y C, Gui X X, Ou-Yang X, Lin H S, Zhu L J, Xie J L. *J Appl Polym Sci*, 2010, 115: 1573~1580.
- [4] Qian J S, Zhang M, Manners I, Winnik M A. *Trends Biotechnol*, 2010, 28(2): 84~92.
- [5] Wolf F K, Hofmann A M, Frey H. *Macromolecules*, 2010, 43(7): 3314~3324.
- [6] Smith A E, Xu X W, Kirkland-York S E, Savin D A, McCormick C L. *Macromolecules*, 2010, 43(3): 1210~1217.
- [7] Gamys C G, Beyou E, Bourgeat-Lami E. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2010, 48: 784~793.
- [8] Boisé S, Rieger J, Di-Cicco A, Albouy P A, Bui C, Li M H, Charleux B. *Macromolecules*, 2009, 42(22): 8688~8696.
- [9] Yang D, Tong L, Li Y J, Hu J H, Zhang S, Huang X H. *Polymer*, 2010, 51: 1752~1760.
- [10] Yu Y S, Zhang L F, Eisenberg A. *Macromolecules*, 1998, 31: 1144~1154.
- [11] Yu H Z, Zhu J T, Jiang W. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2008, 46: 1536~1545.
- [12] Guo S R, Zhang Y Q, Yu Z. *Polym Adv Technol*, 2008, 19: 1451~1454.
- [13] Zhao F B, Sun J P, Liu Z L, Feng L, Hu J W. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2010, 48: 364~371.
- [14] Tang R P, Ji W H, Wang C. *Macromol Biosci*, 2010, 10: 192~201.
- [15] Lu J S, Li N J, Xu Q F, Ge J F, Lu J M, Xia X W. *Polymer*, 2010, 51: 1709~1715.
- [16] Lejeune E, Drechsler M, Jestin J, Müller A H E, Chassenieux C, Colombani O. *Macromolecules*, 2010(6), 43: 2667~2671.
- [17] Kirkpatrick S, Gelatt C D, Vecchi M P. *Science*, 1983, 220: 671~680.
- [18] Kong W X, Li B H, Jin Q H, Ding D T. *Langmuir*, 2010, 26(6): 4226~4232.
- [19] Ma Z W, Jiang W. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2009, 47: 484~492.
- [20] Bras R E, Shull K R. *Macromolecules*, 2009, 42(21): 8513~8520.
- [21] Suo T C, Yan D D, Yang S, Shi A C. *Macromolecules*, 2009, 42(17): 6791~6798.
- [22] Ding J, Carver T J, Windle A H. *Comput Theor Polym S*, 2001, 11: 483~490.
- [23] Knychala P, Banaszak M, Park M J, Balsara N P. *Macromolecules*, 2009, 42(22): 8925~8932.
- [24] Patti A. *Colloids and Surfaces A Physicochem Eng Aspects*, 2010, 361: 181~189.
- [25] Hoogerbrugge P J, Koelman J M V A. *Europhys Lett*, 1992, 19(3): 155~160.
- [26] Koelman J M V A, Hoogerbrugge P J. *Europhys Lett*, 1993, 21(3): 363~368.
- [27] Español P, Warren P B. *Europhys Lett*, 1995, 30(4): 192~196.
- [28] Groot R D, Warren P B. *J Chem Phys*, 1997, 107(11): 4423~4435.
- [29] Lin C M, Chen Y Z, Sheng Y J, Tsao H K. *React Funct Polymers*, 2009, 69(7): 539~545.
- [30] Li Z L, Dormidontova E E. *Macromolecules*, 2010, 43(7): 3521~3531.
- [31] Li X J, Deng M G, Liu Y, Liang H J. *J Phys Chem*, 2008, 11: 14762~14765.
- [32] Meli L, Santiago J M, Lodge T P. *Macromolecules*, 2010, 43(4): 2018~2027.
- [33] Laschewsky A, Marsat J N, Skrabania K, von Berlepsch H, Böttcher C. *Macromol Chem Phys*, 2010, 211: 215~221.
- [34] Lazzari M, Scalarone D, Vazquez Vazquez C, López Quintela M A. *Macromol Rapid Commun*, 2008, 29: 352~357.
- [35] Suchao-In N, Bruyn H D, Perrier S, Chimachancha S. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2009, 47: 6783~6788.
- [36] Prazeres T J V, Beija M, Charreyre M T, Farinha J P S, Martinho J M G. *Polymer*, 2010, 51: 355~367.

- [37] Sun Z C, Bai F, Wu H M, Schmitt S K, Boye D M, Jiang Z, Wang J, Fan H Y. *Chem Eur J*, 2009, 15: 11128~11133.
- [38] Yang S G, Yu X F, Wang L, Tu Y F, Zheng J X, Xu J T, Van Hom R M, Cheng S Z D. *Macromolecules*, 2010, 43(6): 3018~3026
- [39] Kuo S W, Tung P H, Chang F C. *Eur Polym J*, 2009, 45: 1924~1935.
- [40] du Sart G G, Vukovic I, van Ekenstein G A, Polushkin E, Loos K, ten Brinke G. *Macromolecules*, 2010, 43(6): 2970~2980

Progress in Self-assembly of the Block Copolymers

TANG Lin, SONG Ying, LI Dong-mei, MA Xiao-yan

(*Department of Applied Chemistry, School of Natural and Applied Science,
Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China*)

Abstract: Self-Assembly is the process by which a system of molecules relied on non-covalent interaction spontaneously assemble into a structure-determined and stable molecular aggregates or supramolecular structures which possess specific functions or performances in the mean time. Block copolymer systems exhibit well-known ability to self-assemble into a wide variety of morphologies either in bulk (lamellas, gyroids, cylinders, spheres, etc.) or in solution (spherical micelles, vesicles, cylinders, etc.). In this paper, the main factors which may influence the self-assembled morphology of the block copolymers in solution, including the length of the building blocks, the property of the selective solvents, the concentration of the block copolymers and the pH value of the solutions, are reviewed. Moreover, various methods of the computer simulation for the self-assembly of the block copolymers, such as self-consistent field theory, simulation of Monte Carlo, dissipative particle dynamics and simulated annealing, are introduced.

Key words: Self-assembly; Block copolymer; Influencing factor; Computer simulation