

一、概述

1. 聚合物自组装研究内容

聚合物自组装是以聚合物**分子设计**为基础、通过特定后续步骤获得规整有序的功能微区结构的过程。

由于聚合物本身的特点，在超分子化学中最常见的一些重要概念，如作用位点、分子识别、主-客体化学等，在聚合物自组装中作用有限。

聚合物自组装为高度规整的微相结构，取决于以下一些重要因素：**分子结构的高度规整性、链段之间的相互排斥及链段间有化学键联结**等等。

2

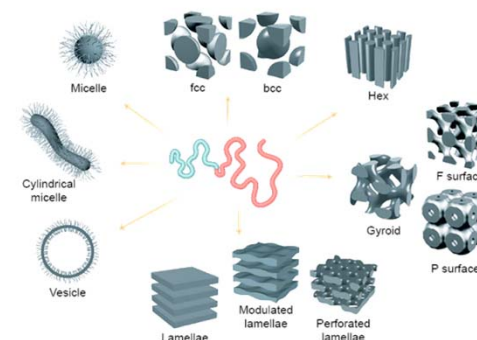
2. 聚合物自组装的分类

按组成	两亲聚合物自组装 有机高分子 / 无机物复合结构自组装 聚合物-聚合物络合 聚合物-表面活性剂自组装等
按聚合物拓扑结构	线性——嵌段共聚物 非线性——接枝、刷状、超枝化共聚物
按相互作用	静电吸引、配位键、氢键自组装等
按自组装形式	可逆自组装 伴随化学反应的自组装 交联组装
按组装体的空间结构	准零维、一维、二维、三维自组装

3

3. 嵌段共聚物的自组装

因具有确定的分子结构及有效的合成、分离手段，嵌段共聚物的自组装目前仍然是聚合物组装领域的主流。



Self-organization of block copolymers. Block copolymers can form spherical and cylindrical micelles, vesicles, spheres with face-centered cubic (fcc) and body-centered cubic (bcc) packing, hexagonally packed cylinders, minimal surfaces (gyroid, F surface, and P surface), simple lamellae, and modulated and perforated lamellae.

Angew. Chem. Int. Ed. (2002), 41, 688. 4

近十年来在以下方面的进展尤为引人注目：

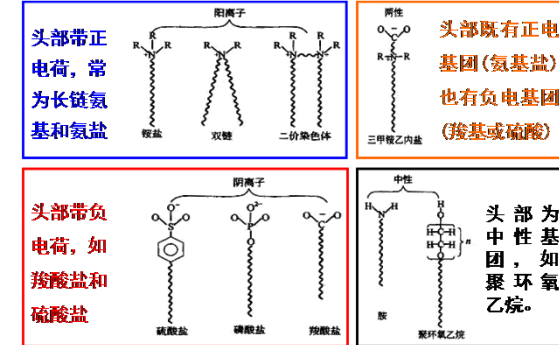
- 高度非对称嵌段共聚物在选择性溶剂中的聚集体形态多样性，以及之间的相互转化的环境依赖性及可控性；
- 两亲性(狭义)嵌段共聚物的合成及胶束化研究。尤其是全亲水性嵌段共聚物，具有强烈的环境依赖性，可实现核壳位置互易，产生schizophrenic胶束；
- 嵌段共聚物自组装体的化学加工与功能化研究，利用微相分离产生的纳米结构，获得纳米笼、纳米纤维、纳米管、纳米刷及含纳米通道的聚合物薄膜；
- 嵌段共聚物自组装理论及计算机模拟；
- 嵌段共聚物的非传统胶束化过程。

5

二、嵌段共聚物溶液自组装

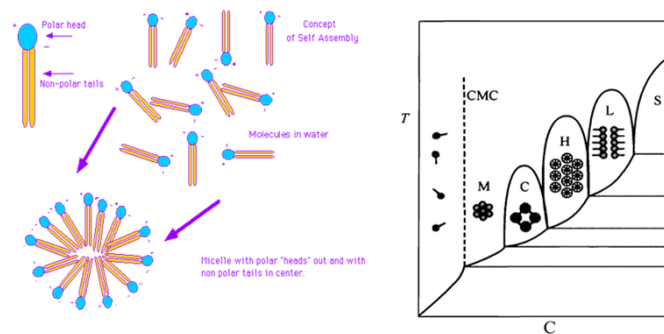
1. 简介

表面活性剂等尾部基团具疏水性作用、头部基团具亲水作用或静电作用。低浓度下，分子吸附在表、界面上以降低表面能。



6

当表面活性剂浓度超过一定值(critical micelle concentration CMC)，其分子在溶液中会形成不同类型的分子有序组合体。



7

聚集体的形态决定于临界堆积参数 R

$$R = V / (a_0 l_c)$$

尾基临界链长 l_c

头基理想面积 a_0

碳氢链体积 V

除去分子参数外，表面活性剂浓度、共溶剂极性、离子种类、强度都会影响 R 值，从而形成不同形貌和结构的聚集体。

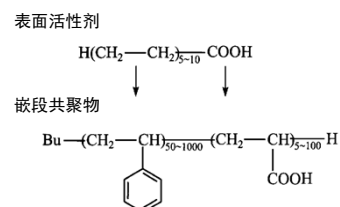
自组装纳米结构, 化工出版社, 2005, 第2章

临界堆积参数 $V/a_0 l_c$	临界堆积形状	结构
$< 1/3$	圆锥形 	球形胶束
$1/3 \sim 1/2$	圆台 	圆柱形胶束
$1/2 \sim 1$	圆台 	柔性双层 泡囊
约1	圆柱形 	平面双层
> 1	反向圆台 或楔形 	反向胶束

2.嵌段共聚物在溶液中胶束化

2.1 胶束化通论

两亲性嵌段共聚物可被认为是放大的小分子表面活性剂。将疏水链和亲水基的尺寸增大1~2 个数量级即为嵌段共聚物。



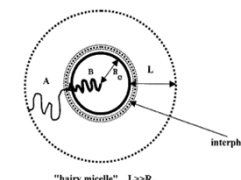
组成共聚物的不同链段通常是热力学不相容的，在溶液中通常仍保持其不同嵌段间的不相容性。

对于两亲性嵌段共聚物，在水溶液中，疏水链段驱动聚合物链的聚集，最简单的情况是形成球形胶束，内核由疏水链段组成，亲水链段以溶剂化形式在核周围形成壳层，以稳定胶束。

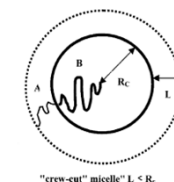
9

通过对聚合工艺的控制，可以调节不溶性嵌段与可溶性嵌段之比，从而获得一系列**对称**(即链段具有相同的长度)和**不对称**(即一个链段比另一个链段长)的两嵌段共聚物。这些两嵌段共聚物在溶液中通常会发生聚集。

具有较长亲水链段的非对称双亲性两嵌段共聚物，在水溶液中最终形成具有**大壳小核**的星形胶束(Star-like/hairy)。



含有长疏水链段的不对称两嵌段共聚物会聚集形成**大核小壳**的胶束，这种形态的胶束被称为“平头”(crew cut)胶束。



只有平头胶束聚集体系会发生多种形态的变化。

10

2.2 胶束的制备方法

传统方法——运用选择性溶剂，使得一种嵌段不溶，聚集形成胶束内核，而另一嵌段可溶，形成胶束外壳

方法一：直接溶解法/单溶剂法

不溶嵌段重复单元数**较小**、亲溶剂部分的含量较高，或不溶嵌段 **T_g 较低**的嵌段共聚物，可直接把高分子溶解在某一嵌段的溶剂体系中制得胶束，过程中可能需要加热。

一般只对制备“**星型(Star-like)**”胶束有效

11

方法二：双溶剂法

对于**不溶嵌段**重复单元数**较大**，或 **T_g 较高**的嵌段共聚物，一般先将高分子溶解在两嵌段的共溶剂中(该共溶剂能与某一链段的沉淀剂互溶)，配制成低浓度的聚合物溶液(**通常低于2wt%**)，然后慢慢加入沉淀剂，以改变溶剂性质使其某一嵌段的链运动冻结，从而得到稳定的胶束结构。

共溶剂可通过透析的方法除去。

若共溶剂为挥发性，还可通过缓慢蒸发的方法除去。

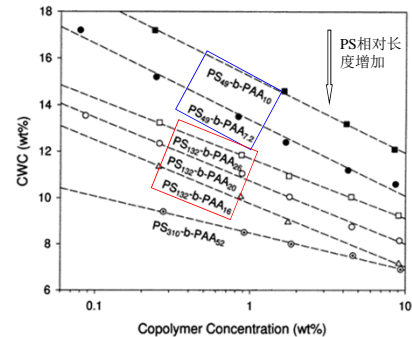
制得的为“**平头(crew-cut)**”胶束

12

2.3 临界胶束浓度CMC

只有在 CMC 以上才会发生链的聚集。在 CMC 以下，单个聚合物以单分子链的形式溶解在溶液中。

嵌段共聚物的性质、嵌段的相对长度和总相对分子质量、各个链段和溶剂之间的 Flory-Huggins 参数 χ 、共聚物浓度都影响嵌段共聚物在给定溶剂中的 CMC。

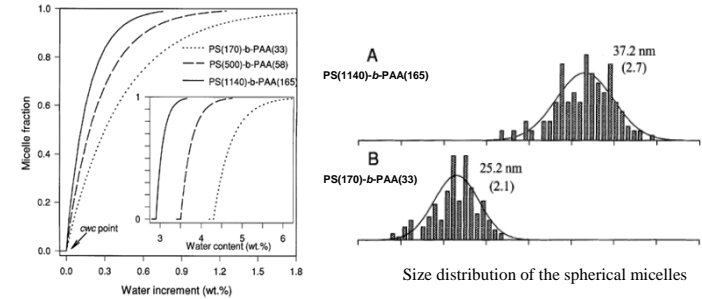


Micellization curves determined from SLS measurements by plotting the CWC (critical water content) against the logarithm of the polymer concentration.

A. Eisenberg, *Macromolecules* 2000, 33, 2561

13

不溶链段越长，其与溶剂间不利的相互作用愈大，CMC 就越低，胶束聚集数增大，胶束尺寸增加。增加可溶嵌段长度则会减少胶束聚集数，但因可溶嵌段的伸展，胶束尺寸仍会有所增大。



A plot of the micelle fraction for PS-*b*-PAA block copolymers in DMF as a function of the water increment beyond the critical water content.

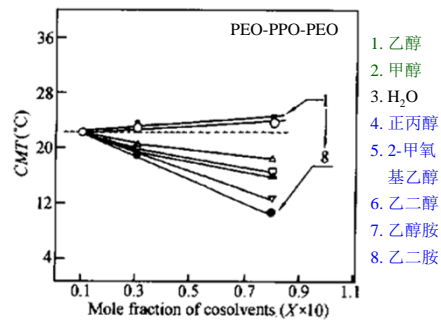
A. Eisenberg, *Polym. Adv. Technol.* 1998, 9: 677

14

溶剂质量的下降会使胶束具有更小的 CMC 值及更大的聚集数。

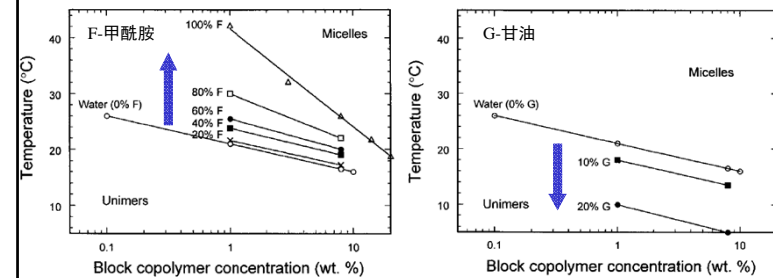
当共溶剂(如双官能团的共溶剂)较疏水时，高分子链周围部分水分子被共溶剂分子排出，疏水段 PPO 聚集，临界胶束温度下降。

当共溶剂(如甲醇、乙醇)分子与水分子和 PPO 段都有强烈的相互作用时，共溶剂的加入增强了水分子与 PPO 段的作用，不利于 PPO 段的脱水，临界胶束温度的上升。



高分子学报, 1999, (2), 183

15



SANS 测试共溶剂对 PEO-PPO-PEO 胶束结构参数的影响，发现加入甲酰胺后，在更高的温度和浓度下才能形成胶束，且胶束变得较为肿胀(溶剂化程度增加)，表明甲酰胺-水作为共溶剂不利于胶束的生成。甘油的作用正相反。

P. Alexandridis, *Macromolecules* 2000, 33, 5574

16

2.4 胶束化热力学

从热力学角度来看, 整个组装过程是使体系自由能趋于最低值, 形成的胶束处于能量最低的状态。胶束化过程及其聚集形态多受热力学驱动, 有时可达热力学平衡。

但体系中非常缓慢的链运动会妨碍达到热力学最稳定状态, 嵌段共聚物胶束结构非常容易被冻结, 不再处于热力学平衡状态。

因此, 即使过程是热力学驱动, 仍可能会因为动力学原因而无法得到热力学最稳定的结构。按惯例还是将这些被冻结的、未达热力学平衡态的聚集体称作胶束。

17

若形成的胶束尺寸是单分布的, 且具有足够大的聚集数, 胶束化自由能可表示为

$$\Delta G^\theta \cong RT \ln(cmc)$$

假定缔合数 n 与温度无关, 由van't Hoff 方程可得:

$$\Delta H^\theta \cong -RT^2 \frac{d[\ln(cmc)]}{dT}$$

若认为 H_0 不随温度的变化而改变, 由上述关系可得

$$\ln(cmc) \cong \Delta H^\theta / RT + C$$

通过实验作 $\ln(cmc) \sim 1/RT$ 图求其斜率得 ΔH^θ , 再求得标准熵

$$\Delta S^\theta = (\Delta H^\theta - \Delta G^\theta) / T$$

18

不同类型介质中, 嵌段聚合物形成胶束的热力学机理不同:

有机介质中, 嵌段共聚物胶束的形成过程中聚合物-聚合物、溶剂-溶剂的相互作用取代了聚合物-溶剂的相互作用, 导致体系放热 ($\Delta H^\theta < 0$);

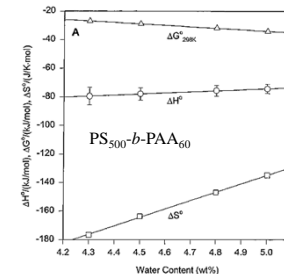
同时由于聚合物链在胶束中的溶胀程度小于在未缔合前的状态, 而且胶束核壳界面处嵌段接点的排列使得链可能的构象数大大降低, 从而使总的组合熵降低 ($\Delta S^\theta < 0$), 即胶束的形成过程有序性增加。

由于 ΔG^θ 由 ΔH^θ 和 ΔS^θ 决定, 有机介质中嵌段聚合物胶束的形成必然取决于 ΔH^θ 的值, 因而称其为“焓驱动”。

19

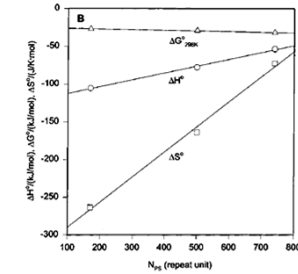
在含水的溶液中, 疏水链相互缔合靠拢, 体系熵增加, 而此过程的焓变化不大, 故常称之为“熵驱动”过程。

增加体系的水含量或增加疏水性嵌段长度, 有序地排列在单聚体疏水链周围的水分子越多, 聚集时释放出的水分子越多, 熵的贡献增大, 胶束化过程变为熵驱动为主。



Effects of water content on thermodynamic functions for micellization in DMF/H₂O mixtures

A. Eisenberg, *J. Phys. Chem. B* 1997, 101, 4697-4708



Effects of PS block length with PAA of 60 ± 1 units on thermodynamic functions for micellization in DMF containing 4.50 wt % water 20

在溶液中，体系达平衡时，胶束化过程的Gibbs自由能由多方面的贡献组成的，但只有三种贡献会对形态有影响：

聚集体核与壳之间的界面自由能 $G_{\text{interface}}$ ，

核链段的伸展形变自由能 G_{core} ，

壳链段间的立体及静电排斥自由能 G_{corona}

热力学平衡态下，有

$$G_{\text{micelle}} = G_{\text{core}} + G_{\text{corona}} + G_{\text{interface}}$$

分子参数及溶液参数的变化都可以改变这些力的平衡，引起胶束形貌、结构的转变。

21

2.5 胶束化动力学

浓度低于CMC时，嵌段共聚物以单链的形式存在。随着不良溶剂的加入，不溶嵌段的溶解能力随之降低。

当浓度达到CMC附近时，嵌段开始缔合成松散的聚集体并保持着聚集体与单链之间的可逆动力学平衡关系，且有大量的溶剂存在于胶束核内。

随着共聚物浓度的增加，动力学平衡向着形成胶束的方向移动，溶剂分子被逐渐地从胶束核中排出，不溶性嵌段开始在胶束中进行重排以达到最低的构象能。胶束的单链链交换速率将决定体系是否达到平衡。由于聚合物链的尺寸很大，胶束间的链交换需要相当长的时间。

22

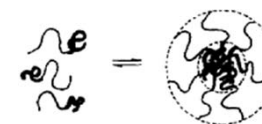
当溶液达到高浓度区域，大部分良溶剂从体系中被除去，胶束将成为动力学冻结结构，即嵌段共聚物链被锁进胶束，将不存在胶束与自由单链之间的动力学平衡。

对于 T_g 高于室温的成核链段(如PS)，胶束核内溶剂具有增塑作用，可降低体系内成核链段的 T_g 。当共溶剂向核外扩散，核内共溶剂含量减少时， T_g 会升高。一旦 T_g 高于室温，胶束核就发生玻璃化转变，聚集体的形态和尺寸就被冻结，热力学因素就不再起作用了。

23

嵌段共聚物分子胶束化过程存在两种平衡：

- (1)在胶束浓度不变的情况下嵌段共聚物分子与胶束的动力学平衡，这一过程较快；
- (2)当胶束浓度改变时胶束缔合与解缔合的平衡，为慢的过程。



大多数情况下嵌段共聚物在选择性溶剂中的胶束化遵从闭缔合模型，即处于平衡态的胶束溶液中，聚合物仅以一定数目分子的缔合体和自由单链形式存在，因而只有一个平衡常数；聚合物胶束摩尔质量不随浓度增加而改变，单分子聚合物与其多分子缔合胶束之间存在着平衡关系。

24

即



假设在不考虑胶束内部相互作用的情况下，缔合溶液可视为理想溶液，则胶束形成的平衡常数可表示为

$$K_m = [M^{(m)}] / [M^{(u)}]^n = \exp(-m\Delta G^\theta / RT)$$

与小分子表面活性剂不同，嵌段共聚物胶束的 K_m 不再与单分子链的扩散速率有关，而取决于其单分子链在胶束壳中的迁移。

25

2.6 胶束的标度关系

对于可溶嵌段A和不溶嵌段B在有机选择性溶剂中构成的球形胶束，假定核和壳都是均匀的，有如下标度关系：

$$R \propto N^{2/3} \quad Z \propto N$$

R —胶束半径，一般可用 R_0 代替；
 N —聚合度， $N = N_A + N_B$ ；
 Z —胶束中高分子链的聚集数。

J. Noolandi, *Macromolecules* 1983, 16, 1443

在水体系中，假设胶束的核或壳中相邻链间的作用距离为 b ，聚合物每个结构单元的摩尔体积为 V_0 ，则有

$$R_{\text{core}} = \frac{b}{2} \sqrt{\frac{Z}{\pi}} \quad Z = 36\pi V_0^2 N_B^2 b^{-6}$$

S. Forster, *J. Chem. Phys.*, 1996, 104: 9956

对于聚电解质在水体系中所形成的胶束有：

$$R \propto N_A$$

$$Z \propto N_B^2$$

I. A. Nyrkova, *Macromolecules* 1993, 26, 3601

26

胶束的尺寸

保持不溶性嵌段数 N_B 为常数，增加可溶性嵌段数 N_A 胶束类型会出现平头形—双亲形—星形的变化。

对于处在平头胶束和星形胶束之间的双亲胶束，可溶性嵌段对胶束核的结构也具有一定的影响，特别是共聚物分子处于可溶性嵌段的良溶剂中尤为明显，并得到其标度关系表示为

$$R \propto N_A^{-\alpha} N_B^\gamma \quad \alpha, \gamma \text{ 与共聚物/溶剂体系有关}$$

聚苯乙烯-*b*-聚丁二烯(PS-*b*-PB)/庚烷

$$R \propto N_A^{-0.08} N_B^{0.7}$$

聚氧化乙烯-*b*-聚氧化丙烯(PEO-*b*-PPO)/水

$$R \propto N_A^{-0.17} N_B^{0.73}$$

R. Nagarajan, *J. Chem. Phys.*, 1989, 90: 5843

27

核的尺寸

平头胶束胶束化行为过程仅由胶束核/溶剂界面的形成自由能和成核嵌段的伸展自由能控制。平头胶束核半径 R_{core} 仅与成核嵌段的分子尺寸 N_B 有关。

$$\text{当界面能非常大时(强聚集态)} \quad R_{\text{core}} \propto N_B^{2/3}$$

$$\text{当界面能较小时(弱聚集态)} \quad R_{\text{core}} \propto N_B^{1/2}$$

对于星形胶束则有

$$R_{\text{core}} \propto N_B^{3/5} \alpha$$

$$R \approx N_B^{4/25} N_A^{3/5} \alpha$$

α 为单个完全伸展的成壳嵌段重复单元长度(约0.25nm)

28

壳的结构

影响胶束中成壳链段的因素包括胶束核的曲率、壳链段的浓度、嵌段的化学性质及所处溶剂环境。

胶束成壳嵌段的伸展程度依赖于共聚物的组成、胶束核的尺寸、聚集数、壳部分链的长度之间的相对平衡。

$$\text{PS-}b\text{-PB/庚烷体系 } D \propto N_A^{0.68} N_B^{0.07} \quad (D \text{ 为壳层厚度})$$

$$\text{PEO-}b\text{-PPO/水体系 } D \propto N_A^{0.74} N_B^{0.06}$$

R. Nagarajan, *J. Chem. Phys.*, 1989, 90: 5843

胶束中成壳嵌段的伸展度与胶束核表面单位面积上的成壳嵌段数有关：

$$\text{伸展度}\% = 100 \left\{ \left[\left(1/R_h \right)_Z \right]^{-1} - \left(R_{\text{core}} \right)_Z \right\} / \left(\alpha N_A \right)$$

α —单个完全伸展的成壳嵌段重复单元长度(约0.25nm)

$(R_{\text{core}})_Z$ — Z 均核半径

$[(1/R_h)_Z]^{-1}$ — Z 均流体动力学半径

29

胶束聚集数

对于强聚集二嵌段、三嵌段共聚物体 $Z = Z_0 N_B^2 N_A^{-0.8}$
系，其胶束缔合数 Z 有如下关系： $Z_0 = 36\pi\Delta_0^3$

Δ_0 —胶束/溶剂体系的无因次特征堆积指数，与相互作用参数及单体体积有关。

一般而言，嵌段共聚物胶束的缔合数 Z 具有以下规律：

(1)嵌段共聚物的嵌段数目增加，缔合数下降

对于两嵌段或三嵌段的共聚物胶束，缔合数通常为几十，甚至几百；

对于多嵌段共聚物胶束，缔合数小于十，甚至可能形成单分子胶束；

(2)对于给定嵌段共聚物，随着分子量增加或可溶嵌段重量分数下降而缔合数增加；

(3)对于给定嵌段共聚物，对不溶性嵌段的溶解能力增加，例如增加温度或增加良溶剂比例，缔合数将会下降。

30

综上所述，由可溶性嵌段A 和不溶性嵌段B 组成的嵌段共聚物所形成的胶束，其标度关系可用以下通式表示：

$$Z \propto N^\alpha \quad R \propto N^\beta$$

α 和 β 的值与嵌段共聚物的结构(包括嵌段长度、化学组成和两嵌段间的作用等)、溶剂性质和温度等因素有关。其中，尤以AB 两嵌段间的相互作用影响最大，直接决定着AB 间的界面厚度、嵌段A 和B 的状态(如处于无规线团态还是伸展态)等。

依照A 和B 之间的不相容程度由弱到强，对于星形胶束、平头胶束和两亲胶束， α 分别为4/5、1、2； β 的值分别为3/5、2/3、1。

31

胶束稳定的定量关系

假设由两亲性AB或ABA嵌段共聚物在选择性溶剂中形成以B为核、以A为壳的胶体粒子，假定每个可溶性嵌段A呈无规线团构象，且所稳定的核的表面积为一常数，则：

$$R_{\text{core}} \propto \frac{N_B}{N_A}$$

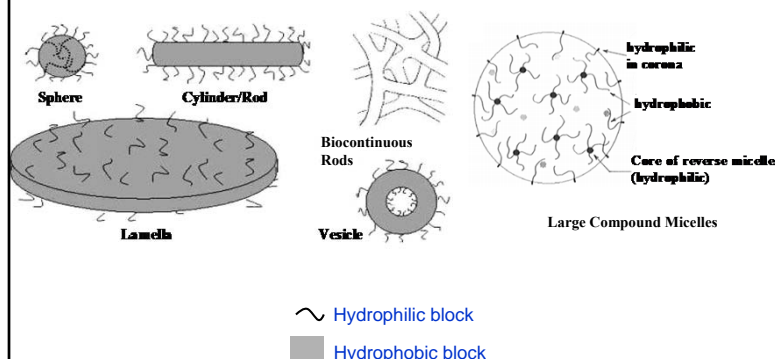
$$A_c \propto N_A$$

A_c —每个成壳链在核表面所占面积

C. Wu, *Macromolecules* 1994, 27, 7099

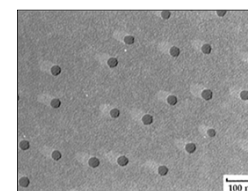
32

2.7 自组装聚集体的多重形态



33

A. 球形胶束



PS₂₀₀-b-PAA₂₁ 的球形平头胶束，由长PS链段构成胶束核、短PAA链段构成胶束的壳层。聚集体的尺寸可由链段长度、溶液中所含的添加剂、水含量及溶剂组成来控制。

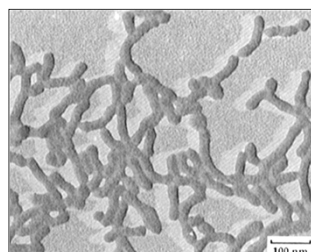
A. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118 : 3168

B. 棒

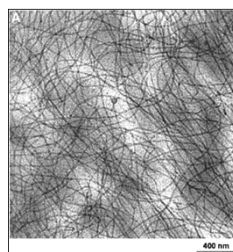
向含球形胶束的平衡溶液中加入水会导致胶束表面能增加，体系趋于增加聚集半径，同时伴随着胶束数量的减少，导致胶束总表面积减小以维持较低的表面能。胶束粒径增加会引起核内成核链段伸展度的增加，进而导致形成一个新的低自由能结构——棒。

34

增加疏水段含量可以起到同样的效果。相对较长的疏水链使核链的伸展变得相对容易，体系熵减较大，球形胶束不能处于热力学最稳定状态，聚集体会慢慢地过渡到短而粗的棒状或长而细的蠕虫状。



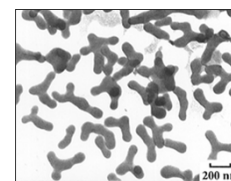
PS₁₈₀-b-PAA₁₅ 自组装形成棒状聚集体
A. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118 : 3168



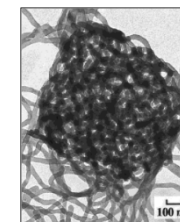
PEG 含量为 50% 的嵌段共聚物 PEG-PB 自组装形成的大蠕虫状聚集体。
F. S. Bates, *Science* 1999, 283: 960

35

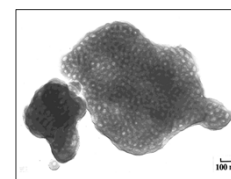
一些异形棒状形态：



PS₂₄₀-b-PEO₄₅ 的蠕虫短棒
A. Eisenberg, *Langmuir* 1996, 12: 5980



PS₁₉₀-b-PAA₂₀ 的无序双连续棒相
A. Eisenberg, *J. Polym. Sci. B*, 1999, 37: 1469



PS₄₁₀-b-PAA₁₃ 的中空双连续棒相
L. Zhang, *Science* 1996, 273(5269): 1777



PS₁₉₀-b-PAA₂₀ 的带有棒状支链的层状结构
A. Eisenberg, *Macromolecules*, 1999, 32: 2239

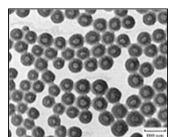
36

C. 囊泡

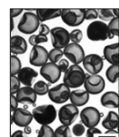
囊泡是最常见的双层结构形态，与细胞膜具有相似性。

在有机复合溶剂、有机溶剂/水及纯水中均可制得囊泡。

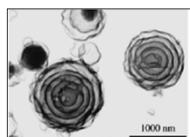
当嵌段共聚物中疏水段含量继续增加时，棒状聚集体会过渡到囊泡。通常增加体系水含量可以使囊泡尺寸增大。而提高聚合物溶液的浓度可得到一些多层结构。



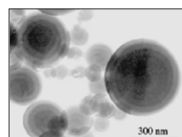
PS₄₀₇-*b*-PAA₁₃ 的囊泡
A. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118:3168



PS₂₀₀-*b*-PAA₂₀ 的母子囊泡
A. Eisenberg, *Macromolecules*, 1998, 31: 9399



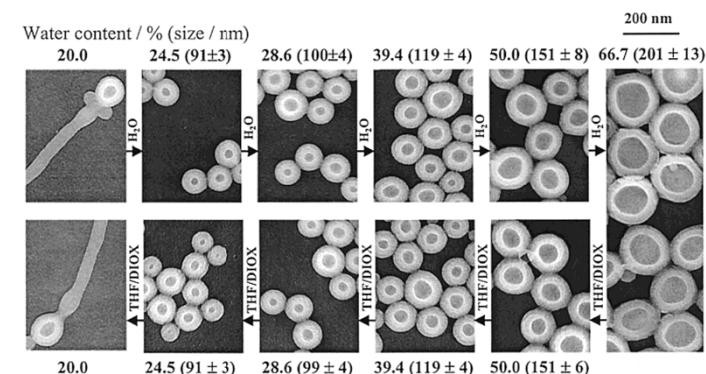
PS₁₃₂-*b*-PAA₂₀ 复合囊泡
A. Eisenberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, 39, 3310



PS₂₆₀-*b*-P4VPDec₁₇₀ 构成的洋葱形囊泡

37

囊泡直径随混合溶剂中水含量的增加而增大，这一变化是可逆的，表明囊泡是一种潜在的平衡结构。

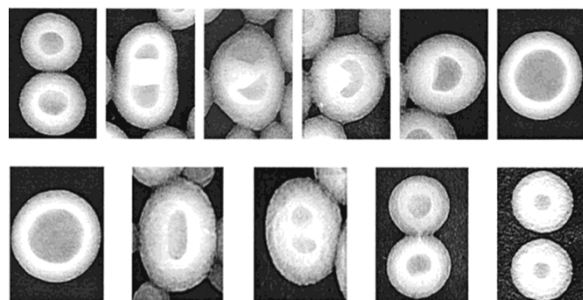


Reversibility of vesicle sizes in response to increasing or decreasing water contents for PS₃₀₀-*b*-PAA₄₄ vesicles in a THF/Dioxane (44.4/55.6) solvent mixture.

A. Eisenberg, *Langmuir* 2001, 17: 6804 38

增加水含量导致PS核中溶剂质量下降，使核与核外溶剂间的界面能增加，囊泡尺寸将增大以使总表面积最小而抵消界面能的增加。

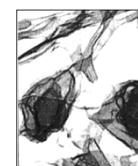
囊泡尺寸的改变涉及囊泡的融合和裂分。



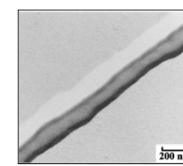
A. Eisenberg, *Langmuir* 2001, 17: 6804 39

D. 其他双层结构

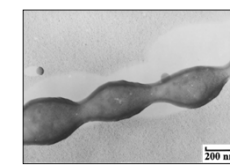
囊泡的曲率半径继续增大，最终会形成双层结构



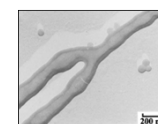
PS₄₉-*b*-PAA₁₀ 的层状结构
A. Eisenberg, *Macromolecules*, 2000, 33 : 2561



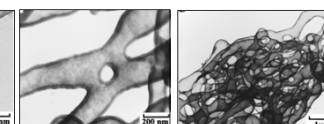
PS₂₄₀-*b*-PEO₁₅ 管状结构



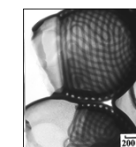
PS₃₉₉-*b*-PAA₇₉ 的斜扭管状结构
A. Eisenberg, *Macromolecules*, 1998, 31: 3509



PS₂₄₀-*b*-PEO₁₅ 形成的管状聚集体
左: 支化管状物; 中: 带孔支化管状物; 三维互连管状结构



A. Eisenberg, *Macromolecules*, 1998, 31: 3509

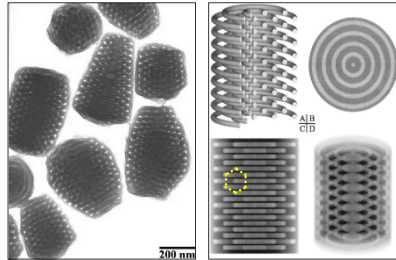


PS₁₀₀-*b*-PEO₃₀ 制得的管状壁形囊泡

A. Eisenberg, *Macromolecules*, 1998, 31:9399 40

E. 六方(六角密堆积)体型结构的中空簇

中空棒是棒的反相形态。当形成众多两端半球状封端的纳米棒结构时，棒封端的热力学损失很高，因而导致链端封闭形成**箍状结构**，以补偿封端能的损失。但反相棒的六方排列仍能保持。



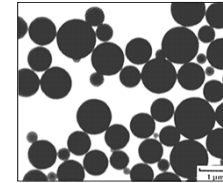
A. Eisenberg, *Phys. Rev. Lett.*, 1997, 79: 5034

左为PS₄₁₀-*b*-PAA₁₃制得的六方体型中空簇，是由许多个同心中空环组成的六方体型结构(空心环的横截面呈六方排列)。

右为中空簇结构的计算机模拟图

41

F. 大复合胶束

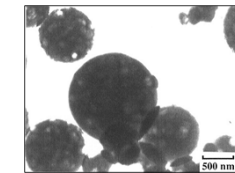


PS₂₀₀-*b*-PAA₄ 制得的大复合胶束 (LCM)，由核为PAA、壳为PS的反向胶束构成，是一个多核聚集体，以PS为连续相。

A. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118: 3168

G. 多孔微球

介于LCM和LCV(大复合囊泡)之间的中间形态，是聚合物富集区域从溶剂中相分离的结果。成孔区域来自溶剂富集区，干燥过程中失去溶剂的同时结构变得刚性，微孔中空区域被固定。



PS₂₄₀-*b*-PEO₄₅ 制得的多孔微球

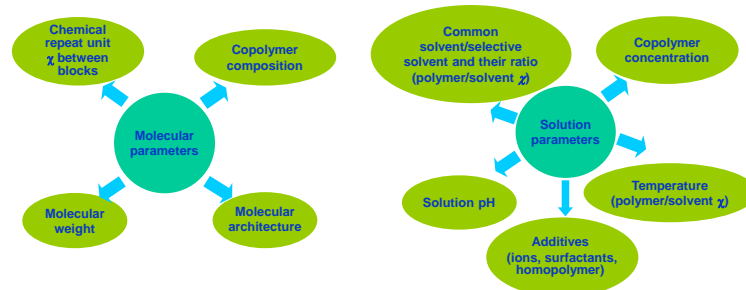
A. Eisenberg, *Langmuir* 1996, 12, 5980

42

3. 聚集体形态的影响因素

$$G_{\text{micelle}} = G_{\text{core}} + G_{\text{corona}} + G_{\text{interface}}$$

分子参数及溶液参数的变化都可以改变这些力的平衡，引起胶束形貌、结构的转变。

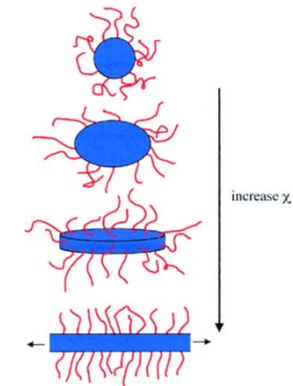


43

3.1 链段相对长度

不同形状的形成由分子链的**不对称**导致，就象液膜一样，如果两边张力不等，液膜就会弯曲，而由曲率的不同而形成各种形状。

随着嵌段间Flory-Huggins作用参数(χ)的增加，超强分凝区(super-strong segregation regime)增大，当大到一定值时，界面应力占主导地位，球形胶束逐渐变为扁球形、曲棍球形及平板形。



M. A. Hillmyer, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2002, 40: 1

44

改变两嵌段的相对链长，球形胶束会转化为柱状结构或平板型结构。

N_A : the number of monomers in the hydrophilic block,
 N_B : the number of monomers in the hydrophobic block
 V : the effective second virial coefficient

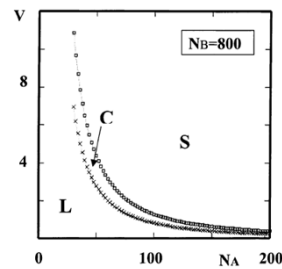


Diagram of states for diblock copolymer aggregates in (V, N_A) coordinates. Values of V corresponding to sphere-to-cylinder and cylinder-to-lamella transitions (boundaries between different regions) are indicated by boxes and crosses, respectively.

O. V. Borisov, *Macromolecules* 2003, 36:10029

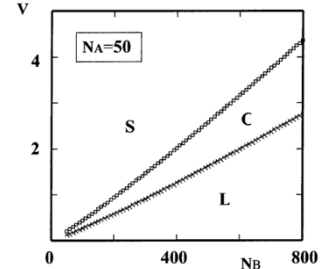
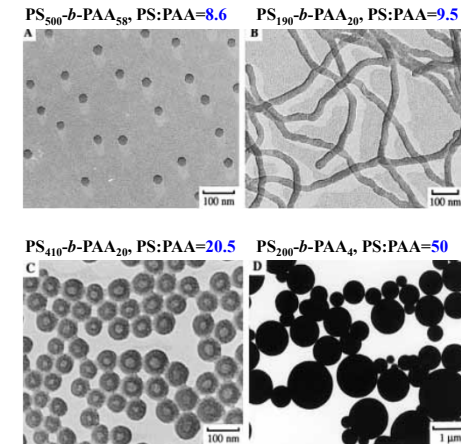


Diagram of states in (V, N_B) coordinates. Regions of thermodynamic stability of spherical (S), cylindrical (C), and lamellar (L) aggregates are indicated.

45

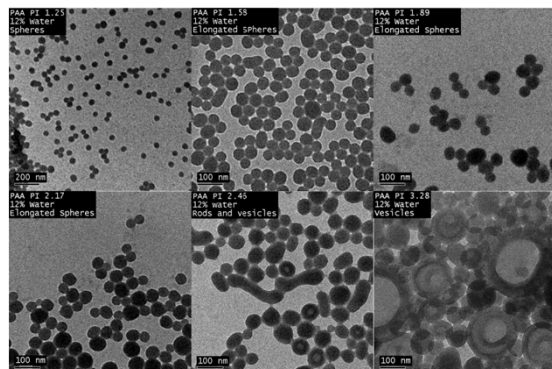


不同PS:PAA 长度比对聚集体形态的影响

A. Eisenberg, *Polym. Adv. Technol.*, 1998, 9: 677 46

3.2 多分散性

提高PAA的相对分子量分布系数(PDI)，聚集体形态会从球转变成棒并最终变为囊泡。



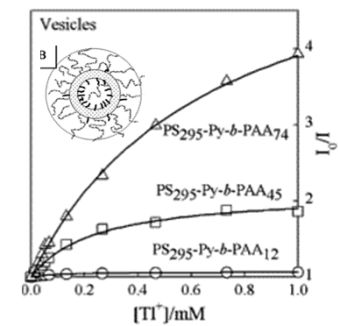
Effect of the PAA PDI at 12% water. The complete range of morphologies from spheres to rods to vesicles is observable.

A. Eisenberg, *Langmuir* 2004, 20, 637 47

将芘分子引到嵌段间的连接点上，用芘与铈离子 Tl^+ 体系的荧光淬灭技术研究囊泡表面曲率的热力学稳定性。

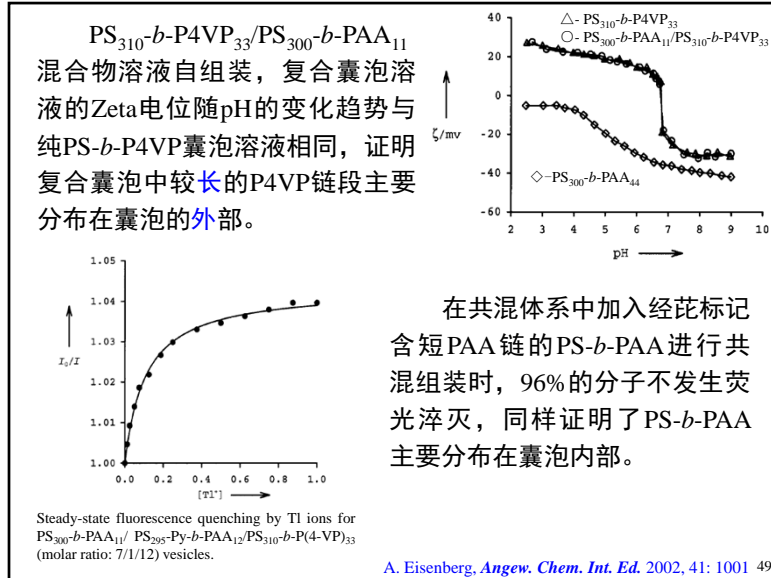
不同组成 PS-Py-b-PAA 与 PS_{300} -b-PAA₄₄ 共混制备囊泡，短 PAA 链共聚物只有小部分芘被淬灭；而长 PAA 链的芘几乎完全被淬灭，证明较长的 PAA 链段优先聚集在囊泡的外部，而较短的 PAA 链段则在囊泡的内部。

由于外部的长 PAA 链较内部的短 PAA 链有更强的排斥力，保证了囊泡表面曲率的稳定，使囊泡处于热力学平衡态。



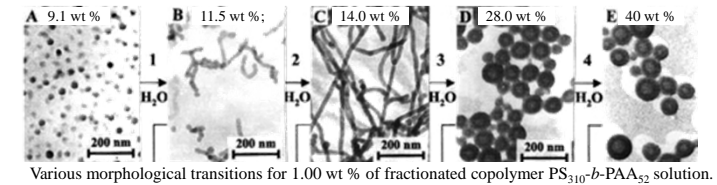
A. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123: 1012

48



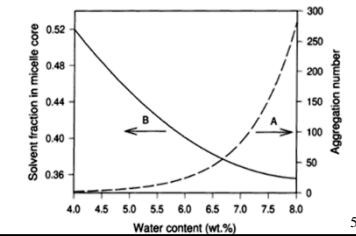
3.3 选择性溶剂性质

随水含量的逐渐增加, 聚集体的形态从球形变成棒状, 再变成层状或囊泡结构。



A. Eisenberg, *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 9473

其原因是随水含量的增加, 溶剂逐渐变得不利于成核链段的溶解, 界面能发生变化, 导致更广泛的聚集。

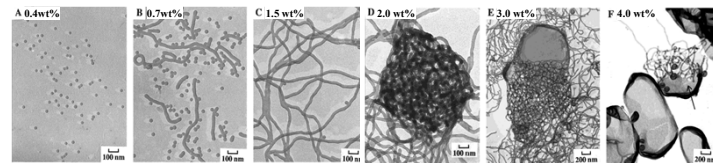


A. Eisenberg, *Polym. Adv. Technol.* 1998, 9: 677

3.4 聚合物浓度

链的聚集数(N_{agg})与聚合物浓度成正比: $N_{agg} = 2(C/CMC)^{1/2}$

N_{agg} 随聚合物浓度的增大而增加, 导致壳层排斥力与核内链伸展度增大。因此, 随聚合物浓度的升高, 聚集体形态从球转变为棒, 并最终转变为囊泡。



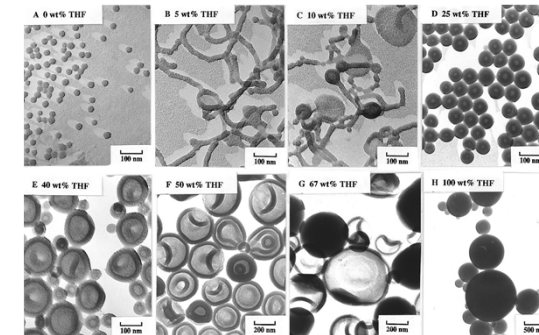
Aggregates made by dissolution of PS₄₁₀-*b*-PAA₂₀ at 93/7 (w/w) DMF/water mixture to different final copolymer concentrations.

L. Zhang, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 1999, 37: 1469

51

3.5 初始溶剂

初始溶剂组成对聚集体形态也有很大的影响, 同时涉及若干参数, 如核或壳内的初始线团尺寸等。



TEM pictures of PS₂₀₀-*b*-PAA₁₈ aggregates in various mixtures of THF and DMF (the initial polymer concentration was 0.5 wt %).

A. Eisenberg, *Macromolecules*, 1998, 31: 1144 52

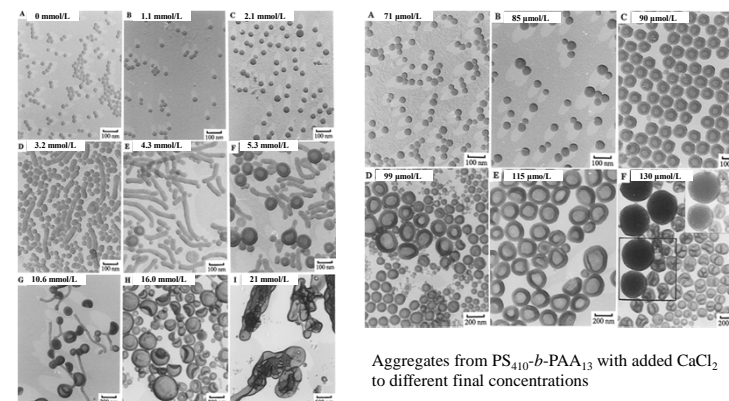
3.6 添加剂

聚电解质可通过静电、疏水、氢键等相互作用自组装形成聚集体。向溶液中加入添加剂，如盐、酸、碱、小分子表面活性剂或均聚物等都会影响聚集体的形态。

对于PS-*b*-PAA而言，盐、酸、碱可以改变壳链段的有效电荷，从而改变壳层分子链之间的排斥力。加盐可使聚集体壳层产生**静电屏蔽**，而加酸则会使聚集体壳层**质子化**，两者均能**降低壳层分子链之间的排斥力**，使更多的分子链组装入同一聚集体。胶束**核内分子链数目的增加**会导致聚集体尺寸增大，聚合物链的**伸展度随之增加**。随着盐或酸加入量的逐渐增多，自组装形态自然地从小球状**转变**为棒状，再演变为囊泡结构。

53

盐



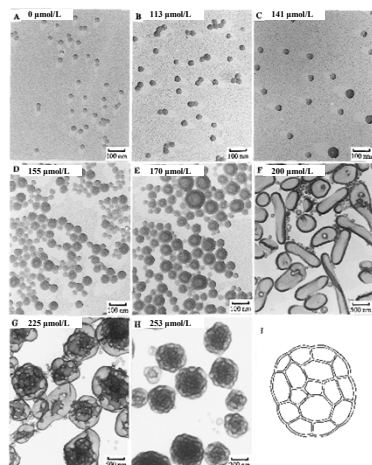
Aggregates from PS₄₁₀-*b*-PAA₂₅ with different NaCl concentrations

Aggregates from PS₄₁₀-*b*-PAA₁₃ with added CaCl₂ to different final concentrations

A. Eisenberg, *Macromolecules*, 1996, 29 : 8805

54

酸



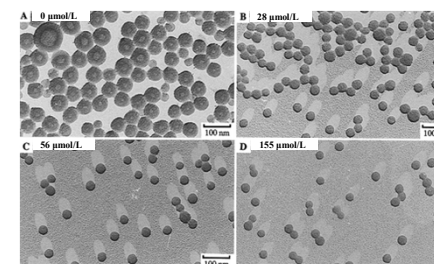
Aggregates from PS₄₁₀-*b*-PAA₁₃ with different HCl concentrations.
(I) Schematic picture of the cross-section of an LCV in (H).

A. Eisenberg, *Macromolecules*, 1996, 29 : 8805

55

碱

使胶束壳层**去质子化**，导致壳层分子链之间排斥力增大，致使聚集数减少，胶束核内链伸展度减小，产生与加入盐、酸相反的效果。

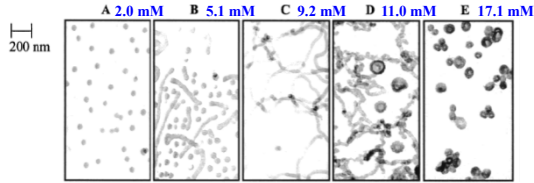


Aggregates from PS₄₁₀-*b*-PAA₁₃ with different NaOH concentrations

A. Eisenberg, *Macromolecules*, 1996, 29 : 8805

56

小分子表面活性剂



Micrographs of the morphologies observed for aggregates prepared from 1.0 wt % PS₃₁₀-b-PAA₅₂ aggregates in solutions of 11.5 wt % H₂O and increasing concentrations of SDS

SDS 从两个方面影响胶束的聚集行为:

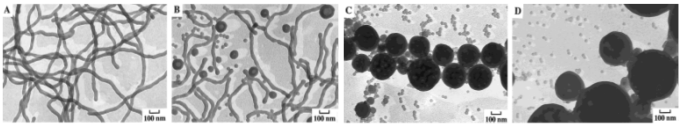
- ①疏水性尾端插入胶束核内, 使壳层PAA 链间距增加;
- ②亲水性头部的反离子可屏蔽掉壳层PAA 链上部分离子化电荷, 壳层分子链间排斥力减弱, 更多高分子链参与聚集, 使核变大, 核内分子链伸展度变化, 导致形态变化。

A. Eisenberg, *Langmuir* 2001, 17: 8341

57

均聚物

在PS-*b*-PAA中加入PS, 可使聚集体从棒状转变为球状。



Aggregates made by dissolution of the blends of PS₄₁₀-b-PAA₂₀/PS₄₁₀ of different ratios: 90/10 (A), 80/20 (B), 60/40 (C), and 45/55 (D). The final total concentration of both polymers is 1 wt %.

PS聚积在核内中心部位, 导致PS链段的伸展度下降, 使球状结构保持稳定(同样条件下, 无外加均聚物PS时则主要形成棒状结构)。

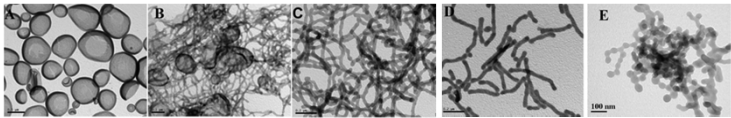
为保证均聚物PS在形成胶束前不发生沉淀, 均聚物的聚合度应比嵌段共聚物中PS链段的聚合度小, 否则难以参与组装进入胶束。

L. Zhang, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 1999, 37 : 1469

58

3.7 温度

随温度升高, PS-*b*-PEO胶束形貌实现了囊泡→虫状胶束→球形胶束的转变过程。



Morphological changes on heating of a system with 0.2 wt % PS₉₆₂-b-PEO₂₂₇ copolymer and 4.5 wt % water concentration in DMF/water: (a) pure vesicles formed at room temperature; (b) a mixture of vesicles and worm-like cylinders at 45°C; (c) pure worm-like cylinders at 50 °C; (d) a mixture of spheres and rod-like cylinders at 60 °C; and (e) pure spheres at 70 °C

S. Z. D. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129 : 1113

常温下, DMF/H₂O溶剂体系对PEO的选择性要远远高于PS, 而在高温下, 对两者的选择性差异大大减小, 因此胶束形貌实现了转变。

59

3.8 制样方法

直接溶解

polymer concn (wt %)	water content in DMF (wt %)				
	5.5	6.5	7.5	8.5	9.5
0.5		S ^a	R, S	R, S	
1.0	S	S	LR	LR	B
1.5	S	S, R	LR, XR	XR, B	
2.0	S	R, S		B	
2.5	S, R	LR	B		
3.0	R, S				
3.5	LR	B, XR	B	B	

加水

polymer concn (wt %)	water content in DMF (wt %)				
	5.5	6.5	7.5	8.5	9.5
1.0	S ^a	S	S		
1.5	S	S, R	S	S	S
2.0	S	R, S			
2.5	S, R	R, S, V	S	S	S
3.0	R, S	R, V, S			
3.5	LR	R, V, S	R, V, S	R, V, S	R, V, S

Morphologies transition of PS₁₉₀-b-PAA₂₀ in DMF/H₂O mixtures. S, spheres; R, rods; LR, long rods; XR, interconnected rods; B, bilayer; V, vesicles. If two morphologies are listed, the major one is given first.

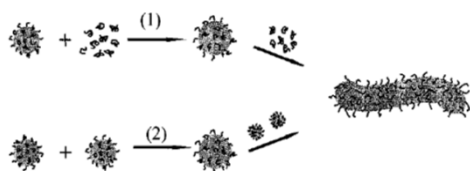
A. Eisenberg, *Macromolecules*, 1999, 32: 2239

60

滴加水的制备方式中存在两种机理：

- (1) 聚合物单链连续插入球形胶束，使聚集数增加，内核尺寸增大到临界值时，发生球-棒转变。
- (2) 小胶束的粘性碰撞融合，使聚集数增加形成大的球形胶束，最终在某一临界点发生球-棒转变。

一旦发生了形态转变，单链的继续插入或胶束的继续碰撞将导致棒状胶束长度的增加。

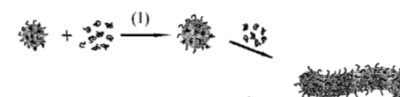


61

机理1：

水含量较低时，由于相对高的CMC及内核中大量溶剂，导致链段的运动能力较高，动力学过程很快。

水含量较高时，CMC降低，溶剂排出内核，使内核链段能力降低，动力学过程变慢。



机理2：

动力学不仅依赖于链的运动能力，还与粘性碰撞的速度有关。如果胶束粘性碰撞的效率很低，即使链的运动能力很强，其动力学过程也会很慢。

62

粘性碰撞的效率与聚集体间相互排斥作用及胶束之间的渗透压有关：

由于部分离子化的PAA链段和溶剂分子间的相互作用较强，并且强度随水含量的增加而增加。因此，两胶束靠近时渗透压增加，胶束壳层间的静电排斥作用增强，胶束粘性碰撞的能垒非常高，使得在高水含量时碰撞效率较低，动力学过程很慢。

因此，在低水含量下，两种机理动力学过程都较快，可较容易地通过热力学控制聚集体形态。但当水含量较高时，形态转变(球-棒转变)会以动力学控制为主。

63

减少电荷密度，降低静电排斥作用可提高碰撞效率：

如以低介电常数的TFH(7.5)或二氧六环(2.2)替代DMF(38.2)，可降低成壳链段的离子化程度，提高粒子间粘性碰撞效率。

或使用非电解质共聚物，如PS-*b*-PEO，也可有效提高粘性碰撞效率。

直接溶解的制备方法，不仅提供了增加胶束尺寸的单链，而且显著降低了胶束粘性碰撞的有效能垒，加快了形态转变动力学过程，可在较宽的水含量范围内通过热力学控制胶束的形态或结构。

64

4. 形态转变的动力学

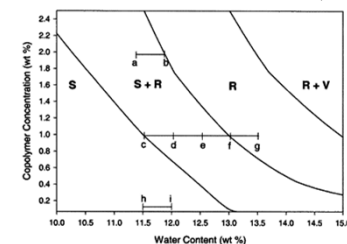
为了保证得到的聚集体在动力学冻结之前就达到热力学平衡, 动力学冻结过程必须在足够慢运动的条件下完成, 以保证不发生进一步的形态变化。

在给定条件下, 共聚物体系特定形态的形成是由热力学决定的, 而各形态间的转变速率是受动力学控制的。

聚集体形态转变动力学依赖于体系在相图中相对于相界线的位置和成核链段的增塑程度。如果链运动太慢, 将无法实现形态转变得到平衡态的聚集体。

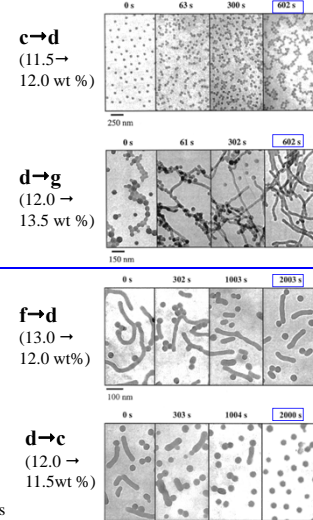
65

在相图的形态分界线附近缓慢加水(或者反加二氧六环)会导致聚集体形态变化(从一个形态区域跨越相界到另一形态区域)。



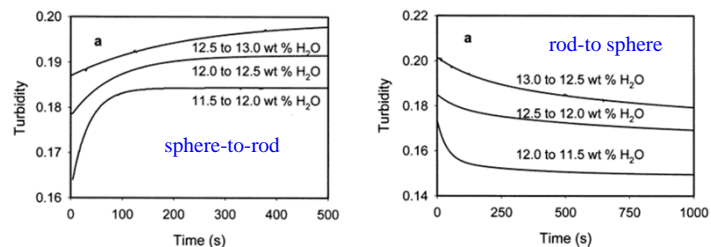
A partial morphological phase diagram for $\text{PS}_{310}\text{-}b\text{-PAA}_{52}$ in dioxane/water mixtures

Micrographs of the aggregates at different time points during the morphology transition occurring in solutions of 1.0 wt % $\text{PS}_{310}\text{-}b\text{-PAA}_{52}$ in dioxane/water mixtures.



A. Eisenberg, *Langmuir* 2001, 17, 6705 66

转变的速率依赖于初始溶剂组成、聚合物浓度以及加水增量。一般来说, 当初始水含量增加, 形态转变的弛豫时间 τ 也随之增加(达到平衡态需要更长的时间)。



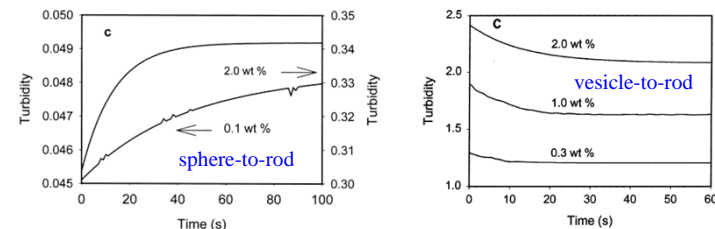
Effect of the initial solvent composition on the kinetics of the sphere-to-rod transition (up) and rod-to sphere transition (down) in $\text{PS}_{310}\text{-}b\text{-PAA}_{52}$ aggregates in dioxane/water mixtures. The initial polymer concentration is 1.0 wt %.

A. Eisenberg, *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 9488

A. Eisenberg, *Langmuir* 2001, 17, 6705

67

增大聚合物浓度可降低球-棒和棒-球转变过程的弛豫时间, 而增加棒-囊泡和囊泡-棒转变过程的弛豫时间。



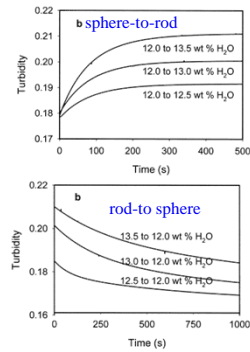
Effect of the initial polymer concentration on the kinetics of the sphere-to-rod transition from 11.5 to 12.0 wt % H_2O (left) and vesicle-to-rod transition from 28.0 to 27.0 wt % H_2O (right) in $\text{PS}_{310}\text{-}b\text{-PAA}_{52}$ aggregates.

A. Eisenberg, *Langmuir* 2001, 17, 6705

A. Eisenberg, *Polymer* 2001, 42, 9111

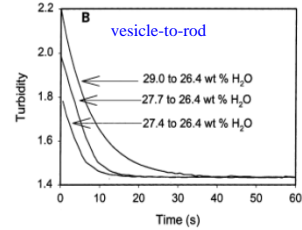
68

加水增量(每次加水量)大小对棒-囊泡和囊泡-棒转变的动力学影响很小, 但对球-棒的转变动力学却有较大影响



Effect of the magnitude of the dioxane jump on the kinetics of the sphere-to-rod transition (up) and rod-to-sphere transition (down) in $PS_{310}\text{-}b\text{-PAA}_{52}$ aggregates in dioxane/water mixtures. The initial polymer concentration is 1.0 wt %.

A. Eisenberg, *Langmuir* 2001, 17, 6705



Effect of the magnitude of the dioxane jump on the kinetics of the vesicle-to-rod transition in $PS_{330}\text{-}b\text{-PAA}_{53}$ aggregates in dioxane-water mixtures. The initial polymer concentration is 1.0 wt %.

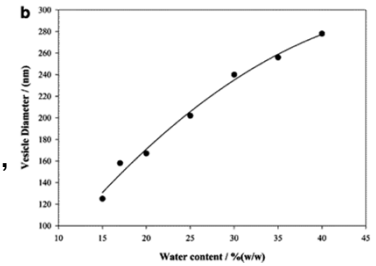
A. Eisenberg, *Polymer*, 2001, 42: 9111

加水增量过大, 如每次超过2 wt%, 初始形态可能会发生动力学冻结。

69

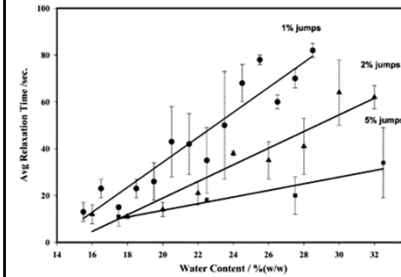
囊泡尺寸变化的动力学

随水量的增加, 囊泡尺寸随之而增大的趋势减缓(弛豫时间增加)。在较高水含量下, 囊泡的碰撞率和链运动能力降低, 囊泡的融合速率降低。



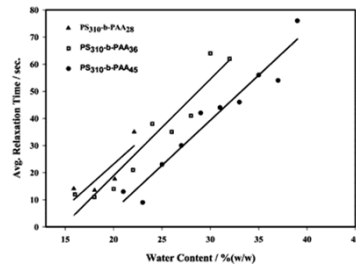
Change in vesicle diameter with water content as determined from TEM data for a solution of 0.5% (w/w) $PS_{310}\text{-}b\text{-PAA}_{36}$ in dioxane.

加水增量变化幅度越大, 尺寸变化的动力学速率越快, 弛豫时间越短。

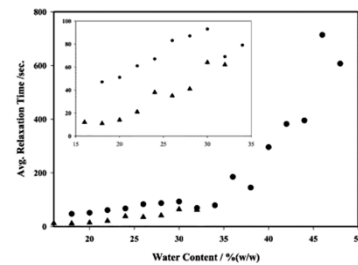


A. Eisenberg, *Langmuir*, 2003, 19: 1001 70

PAA 嵌段长度和聚合物初始浓度的增加均会导致囊泡的融合速率增加



Effect of PAA block length on relaxation times. All the solutions have an initial polymer concentration of 0.5% (w/w).



Effect of polymer concentration on relaxation times for solutions of $PS_{310}\text{-}b\text{-PAA}_{36}$ at concentrations of 0.25% (●) and 0.5% w/w (▲).

A. Eisenberg, *Langmuir*, 2003, 19: 1001

71

本讲结束