

 现代化学专著系列·典藏版 04

大分子自组装

江 明 A. 艾森伯格 刘国军 张 希 等 著



科学出版社

现代化学专著系列·典藏版 04

大分子自组装

Macromolecular Self-Assembly

江明 A.艾森伯格 等著
刘国军 张希

科学出版社

北京

内 容 简 介

大分子自组装属超分子化学和高分子科学的交叉学科,是当今化学和材料科学发展的前沿,也是孕育先进材料的摇篮。它的主要研究内容是高分子之间或高分子与小分子间或高分子与纳米粒子之间通过非共价键的相互作用,进行自组装而实现不同尺度上的规则结构。近年来,我国科学家在此领域取得了重要的研究进展。本书总结了国内外相关研究的实验和理论两方面的重要成果,特别着重于我国科学家的富有特色的新成就。本书内容包括嵌段共聚物在本体和溶液中的自组装,此类自组装体的化学演化,高分子自组装的非嵌段共聚物路线,自组装结构的固定化,以及含有纳米粒子、表面活性剂等体系的自组装等。

本书可供从事高分子科学、超分子化学、材料化学和物理、胶体和界面化学及生物材料等相关领域的科研人员及研究生阅读和参考。

图书在版编目(CIP)数据

现代化学专著系列:典藏版/江明,李静海,沈家骢,等编著. —北京:科学出版社, 2017.1

ISBN 978-7-03-051504-9

I. ①现… II. ①江… ②李… ③沈… III. ①化学 IV. ①O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 013428 号

责任编辑:周巧龙 / 责任校对:李奕莹
责任印制:张 伟 / 封面设计:铭轩堂

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京教图印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017 年 1 月第 一 版 开本: 720×1000 B5

2017 年 1 月第一次印刷 印张: 25 3/4

字数: 481 000

定价: 7980.00 元(全 45 册)

(如有印装质量问题, 我社负责调换)



前 言

大分子组装是超分子化学的重要组成部分。提起超分子化学,人们自然会想到它的创建者、诺贝尔化学奖获得者、法国科学家 Jean-Marie Lehn 教授的一些论述:“超分子化学是一门高度交叉的学科,它涵盖了比分子本身复杂得多的化学物种的化学、物理和生物学的特征”,超分子“是分子通过分子间非共价键合作用而聚集组织在一起的”。作为化学学科的前沿,超分子化学可理解为“超越分子的化学”“分子以上层次的化学”的全新领域,是 21 世纪化学学科最重要的发展方向之一。Lehn 还生动地把原子、分子和超分子分别比喻为语言中的字母、单词和句子。据此,由超分子进一步构成的“多分子超分子实体”就是一篇文章,甚至一本书了。显然,在大分子组装领域,“单词”就应该是个别的高分子。我们理解的大分子组装是研究高分子之间、高分子与小分子之间、高分子与纳米粒子之间或高分子与基底之间的相互作用,并通过非共价键合而实现不同尺度上的规则结构的科学。然而,当今有关超分子化学的专著或期刊中,以高分子为组装单元的超分子行为的讨论是很有限的。超分子化学家视线中的“超分子聚合物”(supramolecular polymer)是将具有互补性的相互作用端基的小分子“单体”通过非共价键连接成的“大分子”,这当然是“分子组装”,但不是以大分子为“单词”的组装,不属于本书的讨论内容。

在以大分子为组装单元的超分子化学领域,研究得最为深透的是嵌段共聚物溶液中的胶束化和本体中的相分离。从 20 世纪七八十年代以来,人们已经获得了嵌段共聚物微相分离的基本形态特征,而且奠定了它的基本理论基础。但在研究的初期,很少用“大分子组装”这样的概念,虽然这是不折不扣的自组装行为。我们注意到一个有趣的现象,在超分子化学中最常见的一些重要概念,诸如作用位点、分子识别、主-客体化学等等,在嵌段共聚物的自组装里是不起什么作用的。嵌段共聚物能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(嵌段具有确定的分子结构),嵌段间的相互排斥和嵌段之间有化学链联结等等。它显然与小分子自组装为超分子的驱动力大为不同,这或许就是至今嵌段共聚物的自组装并未在超分子化学领域的经典著作中占有自己应有的地位的一个原因。

嵌段共聚物的自组装仍然是大分子组装领域的主流,近十年中以下方面的进展尤为引人注目。第一个方面是加拿大皇家学会会员,McGill 大学的 A. 艾森伯格(Adi Eisenberg)教授所发现的所谓 crew-cut 胶束。高度非对称的嵌段共聚物在选择性溶剂中形成的胶束形态的多样性、它们之间相互转化的环境依赖性及其可控性,大大丰富和发展了嵌段共聚物的胶束化研究。特别是 Eisenberg 由如此丰

富的实验规律归结出的几个主要结构因素对胶束形态的影响,已成为人们在理论上的共识。在 Eisenberg 教授 2002 年和 2004 年两度访华期间,他高度评价了我国科学家在相关领域的成果。因而在本书组稿之初,教授欣然应允为本书撰写总论一章。该章由江南大学刘晓亚教授精心翻译为中文。

第二个方面的重要进展是关于嵌段共聚物的自组装体的化学加工和功能化的研究。笔者在 20 世纪 80 年代初即开始为研究生讲授“多组分聚合物的物理化学”课程,在和学生们一起欣赏嵌段共聚物的微相分离的精美图案结构时,也常常感叹说,这样美丽的结构应该是“皇冠上的明珠”,如今却被我们踩在了脚底下(SBS 是良好的制鞋材料)。把嵌段共聚的规整结构应用于高新技术领域使其“身价百倍”的努力,始于一些日本学者在 20 世纪 80 年代后期的工作,但直到 90 年代中后期才出现了系统性的研究。其代表性的人物是在加拿大 Calgary 大学多年而后转入 Queens 大学的刘国军(Guojun Liu)教授和美国 Washington 大学的 Karen Wooley 教授。刘等通过化学加工,特别是光化学反应来固定嵌段共聚物的微相分离的纳米结构,从而制备出纳米纤维、纳米管、交联聚合物多层毛刷及含纳米通道的聚合物膜等等。读了刘国军教授和严晓虎博士为我们撰写的第 5 章,你会确信,嵌段共聚物从被踩在脚板下到跃于皇冠明珠的地位为时不远了。Wooley 的贡献则集中于对溶液中嵌段共聚物的再加工获得纳米笼(nanocage)并将其用于生命体系中。过去我国在嵌段共聚物的化学加工和功能化这一方向的研究很少。中国科学院化学研究所的陈永明研究员最近几年的工作引人注目,他们通过向嵌段中引入含有有机硅氧键的基团及其水解和缩合反应成功地制备出多种纳米杂化囊泡。在由他撰写的第 8 章中不但总结了他们自己的工作,还对 Wooley 的成果作了评述。这样,本书在嵌段共聚物的化学修饰方面就有了比较完整的体现。

第三个方面的进展是关于两亲性嵌段共聚物的胶束化。从广义方面来说,只要共聚物中的两个嵌段在溶剂中的溶解能力有较大差别,都可以称为“两亲性”的。传统研究的由阴离子聚合所得到的嵌段共聚物都可以这样归类。然而如果我们将两亲的概念理解为“亲水-亲油”的结合,那么直到几年前,能满足这一要求的嵌段共聚物仍很少,原因在于阴离子聚合对于亲水性的单体无能为力(氧化乙烯的开环聚合是一个例外)。情况只是在最近七八年间才发生了很大变化,大量的亲水单体被成功地引入到嵌段共聚物中。在这个方向,我们很赞赏原在英国 Sussex 大学、目前在 Sheffield 大学的 Steven Armes 研究小组的贡献。他们成功地将基团转移聚合特别是原子转移活性自由基聚合发展到含亲水单体的体系中。这样不仅可以合成亲水-亲油嵌段共聚物,还得到一系列的“全亲水性”嵌段共聚物,即组成的嵌段都是可以溶于水的。这些嵌段的一个重要特点就是其在水中的溶解能力有强烈的环境依赖性。因此,当外界条件改变时,可以实现两个嵌段形成核或壳的位置的互易。这就产生了一类所谓“schizophrenic”胶束。值得我们高兴的是,在 Armes

小组取得的这一系列的成就中,复旦大学博士、如今在中国科技大学任教授的刘世勇有突出贡献。因此由刘世勇博士来撰写第6章,全面总结“环境敏感全亲水性嵌段聚合物的合成与自组装”是最恰当的了。

嵌段共聚物的自组装方面的内容和成果确是十分丰富的。除上述的三个方面外,南开大学史林启教授近年来在嵌段共聚物胶束的“二次聚集”方面有许多有趣的发现。尽管对这些形态各异的聚集体的形成进行理论讨论还很困难,但第10章中展示的许多新结果却是引人入胜的,这也许是开展进一步研究的一个很好的生长点。

在论述嵌段共聚物胶束化的进展时,我们不会忘记理论的贡献。当你欣赏由三嵌段共聚物形成的、似乎只能由“上帝之手”才能“编织”出的所谓纳米尺度上的“knitting pattern”结构时,你别忘记,这些结构却都可以由理论工作者的“非上帝之脑”计算出来!在这个领域,复旦大学邱枫教授和中国科技大学梁好均教授均有成就,他们分别就嵌段共聚物在本体和溶液中的组装行为作了评述(第2章和第3章)。

复旦大学的研究小组在20世纪90年代集中研究高分子间的络合作用。分别含质子给体基团和质子受体基团的高分子在其共同溶液中混合时,由于链间的氢键相互作用,会形成大分子间的络合物,通常会从溶液中沉淀出来。这一过程的驱动力是链间的非共价作用,过程是自发产生的,从这个意义上来说,应该属于超分子化学研究的范围。然而事实上,超分子化学的著作通常是将其拒于门外的。究其原因,可能在于大分子络合物通常都是无规则的分子聚集体,因而不是真正的分子组装体。高分子间络合作用导致无规聚集体似乎是一个必然的结果。设想,在这样的体系中,一个质子给体高分子链上由于含有许多质子给体基团,它必然会和多个含质子受体基团的高分子链发生氢键作用,反过来也一样,这样只能形成无规聚集。复旦大学的研究小组在近几年的研究实际上就是在着力回答这个问题,即“我们是否可以通过高分子间的络合作用构建出规则的结构”。从本书的第4章读者可以清楚地看到,这个设想是完全能够实现的,而且可以通过多种多样的途径实现。复旦大学的研究小组奉行的是所谓“无嵌段共聚物”胶束化。如今,均聚物、齐聚物、离聚物、无规共聚物及接枝共聚物都可以用来作为“组装单元”通过链间的氢键构建高分子胶束了,这在几年前还是很难想像的。这样的思路和实践应该属于高分子组装的范畴,尽管高分子的柔性本质和“无规线团”的构象在构建规整结构方面带来了麻烦。南京大学蒋锡群教授近年来的工作也是“非嵌段共聚物”,他利用天然高分子、高分子聚电解质和表面活性剂进行自组装的思路也是独特的,他们对组装体在生物医药领域的应用方面的研究尤为令人印象深刻(第7章)。复旦大学的研究小组的“非嵌段共聚物”路线并不意味着对嵌段共聚物的排斥,他们也着力研究了嵌段共聚物的非传统的胶束化途径。在这一方向,陈道勇教授通过嵌段共聚物与小分子的特殊相互作用在共同溶剂中构建胶束的思路取得很大的成功,见第9章。

90年代中期,复旦大学的研究小组在有关离聚物的研究中偶然发现,带很少

离子基团的疏水性高分子当其介质由有机溶剂替换为水时,高分子并不沉聚而是形成均一的纳米微粒。其后他们与香港中文大学吴奇教授就此展开了多年的合作,终将这一偶然发现上升为组装纳米颗粒的“微相反转”系统方法,总结出了离子基团的稳定作用的规律。这一合作成果构成了吴奇教授和江明教授在2003年获得的自然科学二等奖的组成部分。这项研究的主力,中国科技大学的张广照教授就此撰写了第11章。

由我们两位最年轻的作者段宏伟博士和匡敏博士所撰写的第13章的主题,即含有纳米粒子的高分子组装体系,是大分子组装中最年轻的学科分支,理论和应用都是前途一片光明。两位年轻作者现正在大分子组装方面久负盛名的德国 Max-Planck 胶体和界面研究所从事相关研究。他们的这一章把我们带到了这一方向的最前沿,展现了该领域美好的前景。

从上面的介绍不难看出,我国大分子组装方面的研究近年来发展迅速,为国际学术界同行所瞩目。事实上,在超分子化学领域的研究,沈家骢院士领导的吉林大学的研究集体早在十几年前就开始了。他们以超分子的层状结构为主题,在多层复合膜、纳米-微米图案化、微粒修饰、单分子力学谱等方面开展了全方位的研究。2004年出版的《超分子层状结构——组装与功能》一书便是集其10余年成果之大作。作为这一研究集体的学术带头人之一的张希教授为本书撰写了第12章“聚合物的交替沉积组装”,除对该领域多年来的成就有所概述外,还特别汇集了他本人在清华大学的最新成果。从该章的标题就可看出,张希的这一章正是处于“超分子层状结构”和我们“大分子组装”这两本书所代表的领域的“界面”上,故对本书有其独特的贡献。

除了国外学者外,本书所有作者的工作都是国家自然科学基金资助项目的研究成果,涉及的重大项目、重点项目、杰出青年科学基金以及面上项目有数十项之多。本书可视为我们对国家自然科学基金委和国内同行们的总结汇报。本书出版得到国家自然科学基金委员会和中国科学院科学出版基金的资助。科学出版社周巧龙编辑为书稿的完善付出细致、辛勤的劳动,我在此一并表示衷心的感谢。

近年来我国化学家在此领域的进展真可谓是日新月异。近日在北京召开的2005年全国高分子学术论文报告大会上,大分子组装的会场日日爆满。面对着许多老同事们的新贡献和青年同事们在国际一流期刊上的好文章,我们已感到这本书已经落后。例如,颜德岳教授杰出的“超支化高分子自组装的研究”本书还没有来得及反映。事情的发展正印证了那句老话,“千里之行,始于足下”,我们还有很长的路要走,我愿以此与青年学者们共勉。

江 明

目 录

前 言

第 1 章 嵌段共聚物溶液自组装导论	1
1.1 简介	1
1.1.1 小分子表面活性剂	2
1.1.2 本体嵌段共聚物	2
1.2 嵌段共聚物在溶液中的胶束化	3
1.2.1 嵌段共聚物胶束化通论	3
1.2.2 临界胶束浓度	4
1.2.3 热力学问题	5
1.2.4 多重形态	6
1.2.5 球形胶束	8
1.2.6 棒	8
1.2.7 囊泡和其他双层结构	8
1.2.8 六方(六角密堆积)体型结构的中空箍	11
1.2.9 大复合胶束	11
1.3 溶液中嵌段共聚物聚集体形态的影响因素	11
1.4 形态转变的动力学	16
1.5 囊泡	17
1.5.1 囊泡曲率稳定的热力学	17
1.5.2 囊泡尺寸变化的动力学	18
1.5.3 分散度	18
1.5.4 共聚物体系制备囊泡	19
1.5.5 中空微球	21
1.6 结论	22
参考文献	22
第 2 章 嵌段高分子微相分离理论	30
2.1 引言	30
2.2 嵌段高分子微相分离热力学	31
2.2.1 弱分凝理论	33

2.2.2	强分凝理论	35
2.2.3	自洽场理论	36
2.3	复杂嵌段高分子微相形态的预测	40
2.4	结语	43
	参考文献	43
第3章	嵌段高分子在稀溶液中的自组装	49
3.1	引言	49
3.2	溶剂挥发诱导嵌段高分子在溶液中自组装的动力学研究	50
3.2.1	动态密度泛函理论	50
3.2.2	溶剂挥发过程建模	53
3.2.3	结果与讨论	54
3.3	嵌段高分子稀溶液体系的自组装	59
3.3.1	自洽场理论	60
3.3.2	A-B 两嵌段聚合物在稀溶液中的组装行为	62
3.3.3	ABA 三嵌段聚合物在稀溶液中的组装行为	66
	参考文献	68
第4章	高分子胶束化的新途径研究	71
4.1	引言	71
4.2	非共价键合胶束	72
4.2.1	“氢键接枝共聚物”的形成	72
4.2.2	由氢键接枝共聚物到非共价键合胶束	75
4.2.3	正相和反相 NCCM	78
4.3	聚合物对在溶剂/非溶剂中的组装	81
4.3.1	简述	81
4.3.2	核-壳间含可控氢键相互作用的 NCCM	81
4.3.3	水相中的 NCCM	83
4.3.4	原位聚合制备 NCCM	88
4.4	由 NCCM 制备聚合物空心球及其环境响应特性	89
4.4.1	简述	89
4.4.2	由 PSOH-P4VP 获得空心球及其表征	90
4.4.3	用光散射跟踪空心化过程	91
4.4.4	交联 PAA 空心球的获得及其环境响应性	92
4.4.5	具有温度响应性的聚合物空心球	94
4.5	氢键络合诱导胶束化和胶束与空心球间的可逆转变	95

4.6 含刚性链的聚合物体系的自组装	98
4.6.1 刚性-柔性聚合物在共同溶剂中的自组装	98
4.6.2 组装体结构的固定化	100
4.6.3 影响刚性-柔性聚合物自组装的一些结构因素	101
4.6.4 刚性链-小分子络合物的自组装	102
4.6.5 刚性链辅助诱导的嵌段共聚物的自组装	103
4.7 结语	105
参考文献	106
第5章 自组装嵌段共聚物的化学修饰	108
5.1 引言	108
5.2 研究背景	111
5.3 我们的研究工作总结	112
5.4 嵌段共聚物纳米纤维和纳米管	116
5.4.1 制备	116
5.4.2 杂化	119
5.4.3 物理性质	122
5.4.4 纳米结构的化学偶联	127
5.5 展望	130
参考文献	130
第6章 环境敏感全亲水性嵌段聚合物的合成与自组装	137
6.1 全亲水性嵌段聚合物简介	137
6.2 全亲水性嵌段聚合物的合成	138
6.2.1 活性阴离子聚合	138
6.2.2 活性阳离子聚合	141
6.2.3 基团转移聚合	142
6.2.4 自由基聚合	144
6.2.5 <i>N</i> -羧基- α -氨基酸酐(NCA)的开环聚合反应	148
6.2.6 高分子链间的偶合或高分子改性	150
6.3 全亲水性嵌段聚合物的环境敏感胶束化	153
6.3.1 温度敏感的全亲水性嵌段聚合物	153
6.3.2 pH敏感的胶束化	157
6.3.3 离子强度的变化	158
6.4 全亲水性嵌段聚合物的环境敏感多重胶束化	158
6.4.1 第一个“schizophrenic”二嵌段共聚物的例子	159

6.4.2	第二个“schizophrenic”二嵌段共聚物的例子	160
6.4.3	其他“schizophrenic”二嵌段共聚物的例子	164
6.4.4	在合成“schizophrenic”二嵌段共聚物上的技巧问题	164
6.4.5	完全温度敏感的二嵌段共聚物	165
6.4.6	可形成三种不同胶束的一种新型的 ABC 三嵌段共聚物	168
6.4.7	完全 pH 敏感的全亲水性嵌段聚合物囊泡结构相反转	169
6.5	前景	171
	参考文献	171
第 7 章	聚电解质的胶束化及其应用	182
7.1	引言	182
7.1.1	聚电解质的分类	182
7.1.2	影响聚电解质自组装的因素	183
7.1.3	聚电解质自组装过程的机理研究	185
7.2	聚电解质自组装体的制备	188
7.2.1	聚电解质嵌段共聚物胶束和空心微胶囊	188
7.2.2	逐层沉积法组装聚电解质空心球和复合空心球	193
7.2.3	聚电解质均聚物和无机纳米微粒及小分子有机酸的自组装	195
7.2.4	聚电解质和聚合物单体的自组装及空心化	198
7.2.5	聚电解质之间的自组装	200
7.2.6	聚电解质均聚物的胶束化	201
7.3.	聚电解质的应用	202
7.3.1	pH 响应药物控释	203
7.3.2	免疫隔离细胞移植	204
7.3.3	多肽蛋白质药物控释	205
7.3.4	组织再生工程	206
7.3.5	基因治疗	207
	参考文献	208
第 8 章	聚合物聚集体中的溶胶-凝胶反应和有机-无机纳米杂化颗粒	212
8.1	引言	212
8.1.1	嵌段共聚物胶束的形貌固定	213
8.1.2	研究进展	214
8.1.3	聚合物聚集体中进行的溶胶-凝胶反应	216
8.2	可控自由基聚合与反应性嵌段共聚物的合成	217
8.3	通过反应性嵌段共聚物的自组装制备纳米囊泡	221

8.3.1 纳米囊泡	221
8.3.2 用核磁共振研究囊泡的自发形成	222
8.3.3 囊泡形貌	223
8.3.4 用光散射研究囊泡的形成	224
8.3.5 影响自组装的几个因素的研究	225
8.3.6 杂化囊泡的稳定性	227
8.3.7 囊泡的形成机理	228
8.4 多空腔图案化的复合囊泡	229
8.4.1 共聚物在 DMF 中不同起始浓度下的胶束结构	230
8.4.2 形成机理	233
8.5 简单纳米球和大复合胶束	234
8.5.1 简单纳米球	235
8.5.2 大复合胶束	236
8.6 结论与展望	237
参考文献	238
第 9 章 小分子诱导的嵌段共聚物在溶液中的自组装	242
9.1 引言	242
9.2 背景概述	242
9.2.1 小分子与嵌段共聚物的络合物在主体中的自组装	242
9.2.2 嵌段共聚物在溶液中的自组装	245
9.2.3 双亲性嵌段共聚物/表面活性剂在水溶液中的行为	246
9.2.4 双亲水性嵌段共聚物/表面活性剂在水溶液中的组装	247
9.2.5 小分子/嵌段共聚物络合物在低极性有机溶剂中的行为	248
9.3 嵌段共聚物/小分子脂肪酸络合物在低极性有机溶剂中的自组装 ..	249
9.3.1 PS- <i>b</i> -P4VP/小分子脂肪酸络合物在氯仿中的胶束化	249
9.3.2 PS- <i>b</i> -P4VP/全氟辛酸络合物的胶束化	251
9.4. 嵌段共聚物/小分子胶束结构及胶束化过程的控制	252
9.4.1 低密度核聚合物胶束的获得及表征	252
9.4.2 水溶性短寿命粒子的制备及机理	254
9.4.3 PS- <i>b</i> -P4VP/不同链长小分子脂肪酸之间的络合竞争	257
9.5 化学交联反应诱导嵌段共聚物在共同溶剂中的胶束化	259
9.5.1 化学交联反应诱导嵌段共聚物胶束化	259
9.5.2 制备不相容分子链之间充分混合的杂壳聚合物胶束	262
9.6 展望	264

参考文献	264
第 10 章 嵌段共聚物自组装胶束及其相互作用与有序聚集	267
10.1 嵌段共聚物胶束结构的表征	268
10.2 胶束中成核嵌段和成壳嵌段的动力学	269
10.3 含有机金属的嵌段共聚物自组装研究	269
10.3.1 二茂铁基嵌段共聚物在选择性溶剂中的自组装	271
10.3.2 影响金属嵌段共聚物自组装行为的因素	273
10.4 嵌段共聚物胶束在生物医药领域中的应用研究	275
10.4.1 核中包埋细胞毒素的高分子胶束	276
10.4.2 在 PEG 链末端含有反应性基团的双亲性嵌段共聚物的合成	278
10.4.3 反应性高分子胶束的制备及其特点	279
10.4.4 带电嵌段共聚物形成聚离子复合物(PIC)胶束	279
10.4.5 在核中包埋酶分子的新型聚离子复合物胶束	280
10.4.6 负载 DNA 的 PIC 胶束的设计及其功能	282
10.4.7 带有反应性 PEG 端基的 PEG- <i>b</i> -聚阳离子嵌段共聚物的合成及其与 DNA 的胶束化	283
10.4.8 对环境敏感的聚离子复合物胶束用于抗敏 DNA 的输送	284
10.5 嵌段共聚物胶束的相互作用	285
10.5.1 PS ₂₄ - <i>b</i> -PAA ₁₁₆ 胶束与 PS ₅₁ - <i>b</i> -PAPMA ₁₄₀ 胶束的链交换	286
10.5.2 聚(4-乙烯基吡啶)在聚苯乙烯- <i>b</i> -聚丙烯酸胶束上的吸附	290
10.6 嵌段共聚物胶束的有序聚集	294
10.6.1 立方形 PS- <i>b</i> -PAA 胶束聚集体的形成	294
10.6.2 花瓣状 PS- <i>b</i> -PAA 胶束聚集体的形成	299
10.6.3 PS ₈₀ - <i>b</i> -P4VP ₁₁₀ 自组装囊泡聚集形成空心管	304
参考文献	307
第 11 章 高分子胶体粒子的形成与稳定	311
11.1 引言	311
11.2 含离子基团的疏水高分子在水中的自组装	312
11.2.1 简述	312
11.2.2 “无皂纳米粒子”的形成及影响因素	312
11.2.3 荧光探针法研究纳米胶体粒子的形成及其局限性	316
11.2.4 高离子基团含量聚合物的胶体粒子	317
11.3 含离子端基的刚性链在水中的自组装	320
11.4 嵌段共聚物的几种“非常规”自组装	323

11.4.1	温度诱导的自组装	323
11.4.2	嵌段共聚物-无规共聚物氢键络合导致的自组装	324
11.4.3	化学反应诱导的自组装	325
11.5	高分子胶体粒子形成与稳定的理论	326
11.5.1	嵌段共聚物胶束的一些标度关系	326
11.5.2	高分子胶体粒子稳定的一些定量关系	328
	参考文献	331
第 12 章	聚合物的交替沉积组装	334
12.1	从 Langmuir-Blodgett 膜到自组装膜	335
12.2	交替沉积技术	336
12.2.1	基于静电吸附的自组装多层膜及其特点	337
12.2.2	静电自组装多层膜的非平面组装	338
12.2.3	静电多层膜的功能组装	340
12.3	基于配位键的自组装多层膜	343
12.4	基于电荷转移作用的自组装多层膜	345
12.5	基于共价键的自组装多层膜	347
12.5.1	表面溶胶-凝胶	347
12.5.2	聚合物官能团直接共价反应	348
12.5.3	光/热/化学交联	349
12.6	基于氢键的自组装多层膜	350
12.6.1	pH 敏感薄膜	353
12.6.2	热敏感薄膜	356
12.6.3	氢键与静电作用的协同组装	357
12.6.4	氢键多层膜的非平面组装	358
12.7	多重作用力参与的自组装多层膜的组装	359
	参考文献	360
第 13 章	高分子与无机纳米粒子复合胶体的合成与组装	369
13.1	无机纳米粒子的性质简介	369
13.2	纳米粒子的表面功能化	371
13.3	高分子配体稳定的纳米粒子的合成和自组装	372
13.3.1	配体置换法	372
13.3.2	原位合成法	374
13.3.3	表面引发聚合法	375
13.4	高分子与纳米粒子的自组装	378

13.4.1	基于静电作用的自组装	378
13.4.2	氢键诱导的自组装	381
13.4.3	疏水相互作用引起的自组装	382
13.4.4	基于生物识别的自组装	384
13.5	以嵌段共聚物胶束为模板合成纳米粒子	385
13.6	两亲性的无机-聚合物嵌段复合物的自组装	386
13.7	高分子与纳米粒子复合胶体在生物医学领域的应用	387
13.8	总结与展望	389
	参考文献	390

第 1 章 嵌段共聚物溶液自组装导论

Owen Terreau, Patrick Lim Soo, Nicolas Duxin,
Adi Eisenberg

1.1 简介

两嵌段共聚物的自组装是纳米科技的新兴研究领域之一。两嵌段共聚物自组装胶束化是一个涉及许多方面的复杂过程,在溶液中可形成一系列形态,因而备受学术界和工业界的关注。1995年,Zhang 和 Eisenberg 首先报道嵌段共聚物(固定成核链段链长不变,只改变成壳链段链长)可以在溶液中自组装得到一系列形态各异的聚集体^[1]。已见报道的各种形态有球、棒、囊泡和大复合胶束(一种反向胶束,见后)。在此领域的浓厚兴趣导致了对溶液自组装过程的深入理解,进而促进了嵌段共聚物在诸多领域的潜在应用,如药物缓释^[1~4]、分离^[5,6]、电子学^[7]和催化等^[8]。嵌段共聚物囊泡是一种极其有趣的特殊形态,从近期发表的论文数量可以看出科学家们对这一独特研究领域的热衷程度。如图 1-1 所示,自 1995 年来,发表的论文数量呈指数增长,仅 2005 年 5 月至少就有 15 篇论文发表(来源:SciFinder Scholar)。

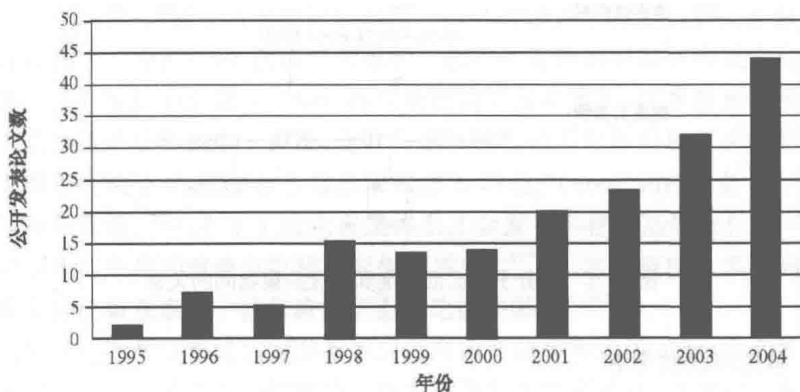


图 1-1 过去 10 年公开发表的有关嵌段共聚物囊泡的论文数

嵌段共聚物聚集体具有很广泛的、潜在的应用价值,对二维聚集体和三维聚集体都开展了系统研究。在界面化学领域,在两界面间形成的嵌段共聚物膜可作为图形表面成像的掩膜^[9,10]。共聚物掩膜还被用于诱导金和银纳米颗粒在无机物表

面的生长^[11,12]。嵌段共聚物在溶液中自组装形成的三维聚集体可应用于药物缓释^[2~4]，硫醇封端的嵌段共聚物已被用于包裹和保护金属纳米颗粒^[13]。

尽管嵌段共聚物自组装有许多新奇的潜在应用价值，但分子自组装领域并不是新兴的科学分支。分子自组装的领域很广，嵌段共聚物的自组装只是其中的一个小部分。其中小分子表面活性剂的自组装早已为人们所了解。

1.1.1 小分子表面活性剂

人们对双亲性小分子自组装行为的研究已较为透彻。小分子表面活性剂，诸如十二烷基磺酸钠，有一个亲水头基与疏水烷基尾链相连，通常长度不超过 10 个碳。极性基团的种类，疏水尾基的长度和数量，离子类型和浓度以及温度等因素直接影响双亲性分子在溶液中的组装形态。通过对这些因素的调节可以得到不同的聚集形态，包括球、棒、薄片和囊泡。临界堆积参数 $v/\omega l$ 决定聚集体的形态。式中， v 是碳氢链的体积， ω 是亲水基的理想面积， l 是疏水基的临界链长。堆积参数低于 $1/3$ 时形成球形胶束；介于 $1/3 \sim 1/2$ 时，呈圆柱形胶束；介于 $1/2 \sim 1$ 之间时，可观察到柔性双分子层状物或囊泡；如果 $v/\omega l$ 接近于 1，则呈平面双分子层形态；当该参数大于 1 时，可观察到反相结构。有些专著及其参考文献列举了小分子表面活性剂形成的系列聚集形态^[15~17]。

双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 $1 \sim 2$ 个数量级就可得到嵌段共聚物。图 1-2 描述了小分子表面活性剂和两嵌段共聚物之间的关系。

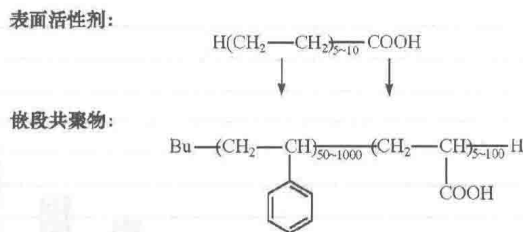


图 1-2 小分子表面活性剂和嵌段共聚物间的关系

1.1.2 本体嵌段共聚物

基于对两嵌段共聚物聚集形态和本体性质的浓厚兴趣，科学家们对诸如含聚苯乙烯和聚异戊二烯等的嵌段共聚物进行了一系列研究^[18~27]。相对分子质量很大的聚苯乙烯和聚异戊二烯是不相容的，在本体中通常呈两相结构。已观察到了嵌段共聚物在本体中所呈现的不同微相结构，包括球、六角密堆积圆柱体、双连续相结构和片状结构^[21]。理论科学家已据自洽场理论绘制出嵌段共聚物的相图，相