

嵌段共聚物的合成及其组装行为

熊若华 周晓东 戴干策

(华东理工大学聚合物加工研究室, 上海 200237)

摘要:嵌段共聚物在选择性溶剂中可逆缔合形成以不溶性链段为核, 溶解性链段为壳的胶束。广泛用作表面活性剂、增溶剂、药物载体和纳米材料等。综述了嵌段共聚物的合成方法, 着重分析了浓度、温度、嵌段长度、溶剂、添加剂及电荷等因素对嵌段共聚物在选择性溶剂中组装行为的影响及其形成机理。展望了嵌段共聚物组装行为的应用前景。

关键词:嵌段共聚物; 活性聚合; 胶束化; 自组装; 纳米材料

中图分类号: TQ316.61

文献标识码: A

Self-assembling behavior and synthesis of block copolymer

XIONG Ruo-hua, ZHOU Xiao-dong, DAI Gan-ce

(Laboratory of Polymer Processing, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Block copolymer dissolving in selective solvent can form micells structures with the solvent-insoluble polymer block forming the micell core and solvent-soluble block the corona. They can be widely used in surfactant, solubilizer, drug delivery systems, and nanomaterials, etc. Different approaches commonly applied in the synthesis of block copolymer are reviewed. And effects of various factors such as temperature, concentration, block length, solvent, additive, charge on their micellization behavior and their forming mechanism are emphatically described. Its development future is also pointed out.

Key words: block copolymer; living polymerization; micellization; self-assemble; nanomaterial

嵌段共聚物因其在选择性溶剂中的胶束化行为一直吸引着国内外的研究者。嵌段共聚物的特点是在单一线型聚合物分子中存在着两种或两种以上结构不同的链段, 通常可用活性聚合和缩聚合等方法制备, 并在聚合反应过程中控制单体加入顺序。嵌段共聚物在选择性溶剂中会可逆自组装形成以不溶性链段为核, 可溶性链段为壳的胶束。近年来的研究重点在于嵌段共聚物在选择性溶剂中胶束形成机理、影响因素以及广泛的应用, 如用作表面活性剂、药物载体、增溶剂和纳米材料等^[1]。

1 聚合方法

嵌段共聚物的合成方法有多种, 其中较常用的包括: 活性聚合(阴离子型、阳离子型、自由基等)、缩聚法、力化学方法、特殊引发剂的引发反应等。

1.1 活性聚合法

活性阴离子聚合是制备嵌段共聚物的重要方法之一。首先要求单体必须是阴离子可聚合的, 其次活性阴离子必须有足够的亲核性去迅速攻击单体而不产生副反应。其特点为: 开环聚合, 定向聚合, 交替共聚, 低温聚合及无终止聚合。很多单体都可以进行阴离子型聚合, 如单烯烃类、共轭双烯烃类、环氧化合物、丙烯酸酯类、环酯类、环酰胺类等^[2]。然而, 活性阴离子聚合对反应条件要求高, 应用范围有限。用阴离子聚合方法合成极性单体和非极性单体嵌段共聚物时, 至少一个嵌段需要在低温下合成。近年来, 有研究者在 10℃ 下采用阴离子聚合方法合成了苯乙烯-甲基丙烯酸叔丁酯嵌段共聚物^[3]。

以前, 人们认为活性阳离子聚合极难控制且容易发生副反应。但经过几十年来的研究, 已取得突

收稿日期: 2002-01-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50003003)

作者简介: 熊若华, 女, 1976 年生, 硕士生, 主要从事多嵌段共聚物的组装行为及聚合物基复合材料的界面改性方面的研究; 周晓东, 男, 1969 年生, 博士, 教授, 目前主要从事多相、多组分聚合物材料及其界面方面的研究。

破性进展。用阳离子聚合制备嵌段聚合物的优点是嵌段效率高,能很好地控制链段长度与聚合产物的分子质量分布^[4]。从目前发展趋势看,合成方法已不只是阳离子本身,而是把它和其他的活性聚合相结合,来制备功能、用途更广泛的嵌段共聚物^[5]。王国建等人^[6]通过甲基丙烯酸特丁酯(tBMA)阴离子型活性链与四氢呋喃(THF)阳离子型活性链的偶合反应制备 PtBMA-b-PTHF 两嵌段共聚物。

与其他活性聚合反应相比,自由基聚合的缺点在于自由基之间易发生终止反应,且聚合增长反应比链引发反应快,使分子质量分布较宽。但自由基活性种不如阴、阳离子对环境的要求那么高,容易实现工业化生产。原子转移自由基聚合反应(ATRP)是最近发展起来的自由基活性聚合方法。ATRP 技术非常简便,兼具自由基聚合与活性(可控)聚合的优点^[7]。该法适用单体范围广,已成功地制备出多种特殊的新嵌段共聚物^[8,9]。

1.2 缩聚法

嵌段共聚物可通过有末端官能团的低聚体间的相互作用来制备,此时得到的嵌段共聚物的链段完全交替排列。还可通过具有末端官能团的低聚物的偶联反应来合成,但较难控制嵌段共聚物的链段序列。嵌段共聚物也可自身偶合来改变其序列结构。所需低聚物可用逐步生长反应,合适的加成或开环聚合反应来制备^[10]。

1.3 力化学方法

几种均聚物或均聚物与单体的混合物在研磨、混炼等过程中,剪切作用将引起聚合物分子链的断裂,形成聚合物链自由基,链自由基随机结合,即可形成嵌段共聚物,产物通常是含有大量均聚物的混合物。聚合物混合物经冷冻及超声波辐射亦可发生分子主链的断裂,同时形成嵌段共聚物。

1.4 特殊引发剂的引发反应

一些具有双功能基的自由基引发剂,其两端的引发功能可以独立地被活化,如二叔丁基-4,4-偶氮双(4-氰基过氧化戊酸酯),在苯乙烯中于 60℃ 下加热,其偶氮引发功能被活化,引发苯乙烯进行聚合,形成含过氧化酯末端基的聚苯乙烯,在甲基丙烯酸甲酯存在下,于 25℃ 用一种胺可以活化过氧化酯功能基,从而引发甲基丙烯酸甲酯在聚苯乙烯分子链上进行聚合。

2 组装行为及其影响因素

所谓分子自组装,即分子间在平衡条件下,依赖非共价键力自发地缔合成稳定的分子聚集体的过程。嵌段共聚物在选择性溶剂中可逆自组装形成以不溶性链段为核,可溶性链段为壳的胶束。嵌段共聚物自组装形成的胶束具有多种形态,有球状、中空球状、盘状、棒状、层状、泡状、六角柱形及其他更复杂的结构。如果可溶段比不溶性段长得多,可形成星形高分子胶束;反之,则形成“平头”状高分子胶束^[7]。光散射法、黏度法、凝胶色谱法、电镜法、核磁共振法、中子散射法、荧光探针技术、体积排斥色谱等都可表征嵌段共聚物在选择性溶剂中的胶束化行为。诸如,胶束形态、大小(胶束尺寸、胶束核尺寸、胶束壳尺寸)、聚集数、临界胶束温度、临界胶束浓度和胶束链段交换动力学等^[1]。

目前所制备的能胶束化的嵌段共聚物的亲水性嵌段一般为聚环氧乙烷,而疏水性嵌段为聚苯乙烯、聚环氧丙烷、聚酯、聚氨基酸,因此不断扩展两亲嵌段共聚物的种类十分必要。Kim Chulhee 等人^[11]用活性阳离子法合成了以 2-乙基-2-噻唑啉(PEtOz)为亲水性嵌段,聚 L-丙交酯(PLA)、聚 ϵ -己内酯(PCL)、聚 1,3-亚甲基碳酸酯(PTMC)为疏水性嵌段的共聚物。实验所制备的 PEtOz-PTMC 嵌段共聚物的临界胶束质量浓度介于 2.8 ~ 25.0 mg/L,比小分子表面活性剂的低得多,且胶束分布较窄。随着 PTMC 含量的增加,胶束形成的临界胶束浓度不断减少。嵌段共聚物的胶束平均直径为 199 ~ 210 nm。很可能该胶束为几个单个胶束聚集起的多核结构。值得一提的是,当 pH < 5.0 时,PEtOz 可通过氢键与聚甲基丙烯酸(PMAA)或丙烯酸形成聚合物络合物的沉淀,当 pH > 5.4 时,氢键消失,PEtOz-PTMC 胶束结构得以恢复。Marinos Pitsinkalis 等人^[12]也用阳离子聚合高真空技术制备窄分子质量分布聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸十八酯(PSMA)共聚物,它在选择性溶剂中可形成单分散、有肿胀内核的球形胶束。当嵌段共聚物中 PSMA 含量较低时,只形成单分子胶束。只有当 PSMA 含量大于 45% (质量分数)时,多分子胶束才形成,还有形成胶束串的趋势。

国内外学者广泛地研究了嵌段共聚物在选择性溶剂中胶束形成机理和影响因素,其中研究得最多的是由 BASF 公司开发的嵌段共聚物 Pluronic,即聚

环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷(PEO-PPO-PEO)。其球状胶束内核为 PPO,外壳为 PEO。嵌段共聚物在选择性溶剂中的胶束化行为主要受浓度、温度、疏水段与亲水段分子质量比、共聚物分子链长、溶剂和添加物等因素的影响^[13]。

近年来发展起来的荧光探针技术已被证明是研究体系固有物化特性的重要手段。原理是探针在水相中的荧光非常弱,而在有机相中有较强的荧光^[14]。彭庆蓉等人^[15]用芘作探针检测所形成胶束内核的极性,并研究温度对 Pluronic 胶束内核的影响。由于 PO 成分比 PE 成分更为疏水,所以温度升高,使胶束内核微环境疏水性增大。一般认为温度上升将会导致共聚物中的疏水链段 PPO 不断脱水,然后靠拢在一起,发生聚集或胶束内核增大。

2.1 嵌段长度及共聚物分子链长的影响

研究发现^[14],无论对于 PEO-PPO 两嵌段共聚物还是 PEO-PPO-PEO 三嵌段共聚物溶液,对胶束形成起关键作用的是共聚物中 PPO(疏水链段)的含量。随着共聚物分子中 PPO 链段成分的增加,临界胶束温度不断降低。而随溶液浓度的增大,临界胶束温度也不断降低。实验结果表明,这两类两亲共聚物在溶液中形成的胶束性能主要由分子链中疏水和亲水链段的分子质量比决定。

Shen Hongwei 等人^[16]也进行了相关的工作,他们利用扫描电镜(TEM),静态、动态光散射和浊度测定技术,以两类具有不同聚丙烯酸(PAA)嵌段含量的聚合物体系为研究对象,研究嵌段长度对共聚物 PS-b-PAA 在二氧杂环乙烷/水中所形成的聚集体的各种形态的影响。结果表明,当嵌段共聚物的分子质量较大时,尤其是形成胶束核的嵌段聚苯乙烯(PS)较长时,容易形成泡状胶束;当嵌段共聚物较短,尤其是形成胶束核的嵌段 PS 较短时,自组装形成聚集体大部分为空心双层状结构;PS 嵌段较短的共聚物在聚合物浓度和水量相对较高时,可形成具有可翻转结构的聚集体。该研究分析了形成这些实验现象的原因,无论是水量还是嵌段长度都对弯曲模数有影响,当弯曲模数较高时,更易形成稳定的泡状胶束。

José R. Quintana 等人^[17]则通过光散射技术和黏度测定法研究了摩尔质量(共聚物分子链长)对苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SEBS)在辛烷(对中间嵌段有选择性)中胶束化行为的影响。发现

随着摩尔质量的增加,胶束的流体动力学半径、聚集数均上升,胶束的回转半径、临界胶束浓度则下降,胶束结构更紧密。

2.2 共溶剂的影响

张晓宏等人^[13]选择了一些单官能团和双官能团溶剂与水组成混合溶剂,利用一种新型化合物作探针,研究了这些共溶剂对 PEO-PPO-PEO 三嵌段共聚物水溶液胶束行为的影响。实验发现,不同共溶剂的加入,对胶束化行为的影响是不同的。当共溶剂分子较为疏水时,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,导致临界胶束温度下降,如双官能团的共溶剂。当共溶剂分子与水分子和 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,导致了临界胶束温度的上升,如甲醇、乙醇。同时一定量共溶剂的存在对胶束的微结构也有影响。

Paschalis Alexandridis 等人^[18]用小角度中子散射技术测试共溶剂比如甲酰胺、甘油、乙醇等对嵌段共聚物 Pluronic P105 的胶束结构参数的影响。实验发现,加入甲酰胺和乙醇后,在更高的温度和浓度下才能形成嵌段共聚物的胶束,且胶束变得较为肿胀(溶剂化程度增加)。这表明甲酰胺-水、乙醇-水作为共溶剂为 Pluronic P105 提供了更好的溶剂条件,不利于胶束的生成。用差热扫描技术(DSC)也可得到相同的结论。当甲酰胺、乙醇加入后,胶束的直径、胶束核的直径和聚集数都下降了。而甘油-水共溶剂的影响恰恰相反。原因在于溶剂极性的不同和溶剂与各嵌段之间的相互作用不同。他们又以甲酰胺为例,研究了 Pluronic P105 在非水极性溶剂中胶束化行为^[19]。结果表明,以甲酰胺为选择性溶剂也能形成胶束,只是胶束化过程的熵变和焓变远比在水中的对应参数要小,胶束形成的临界胶束温度和临界胶束浓度要比水中的高。在甲酰胺中,胶束的直径为 4~6 nm,比水中的胶束直径大,随着温度升高而增加,但与嵌段共聚物的浓度并不存在相应的关系。每个胶束的嵌段共聚物分子的聚集数为 40~60,随温度升高。在嵌段共聚物浓度较低时,所形成的胶束的溶剂含量较高,胶束很松散。总之,比较胶束的各项参数,研究者认为对于 Pluronic P105,甲酰胺是比水更好的溶剂。

2.3 添加剂的影响

张晓宏等人^[20]利用荧光探针技术研究了表面

活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)对 Pluronic P127 胶束化行为的影响。发现随着 SDS 的加入,因为聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷(EPE)中疏水的 PPO 段和 SDS 相结合,胶束形成受到抑制。而且在 SDS 达到饱和浓度之前,随着 SDS 浓度增大,胶束结构越松散。Almgren^[21]和 Hoffmann 等人^[22]都曾对 EPE 和 SDS 之间的相互作用进行过研究。

彭庆蓉等人^[23,24]考察了无机电解质 KCl 和 KSCN 的加入对 Pluronic 嵌段共聚物的临界胶束浓度、胶束内核极性、特性黏度的影响。实验可得,随着 KCl 的加入,共聚物的临界胶束浓度下降,胶束内核中 PO 的含量和胶束特性黏度均增加。而 KSCN 的作用恰恰相反,且作用机理很复杂。在嵌段共聚物的选择性溶液中添加无机盐还有助于减弱电荷间的静电作用。K. Khougaz 等人^[25]曾报道过在季胺化的嵌段共聚物聚苯乙烯-聚丙烯酸钠的选择性溶液中添加 KCl 来加速其自组装。实验可得,随着 KCl 浓度的增加,胶束的直径变大。J. Selb^[26]和 S. Antoun 等人^[27]也有过相似的工作。

S. Antoun 等人^[27]采用动态光散射和表面张力测量方法,研究了不同链段长度的溴代烷的加入对甲基丙烯酸二甲氨基酯-甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚物(PSMAEMA-b-PMAA)胶束的直径、聚集数、临界胶束浓度等性能的影响。溴代烷的链段较短时,共聚物的胶束化行为与一般的两亲嵌段共聚物相同,当溴代烷的链段较长时,其胶束化行为类似于聚皂。

2.4 电荷的影响

W. Groenewegen 等人^[28]通过小角度中子散射研究电荷对聚合电解质嵌段共聚物溶液胶束结构的影响,发现自组装形成的球形胶束的直径是胶束中壳层聚电解质离子化程度的函数。

2.5 链段交换动力学

Jan van Stam 等人^[29]考察了链段交换动力学的影响因素。链段交换动力学也是当今研究者的关注热点之一。普遍认为 PPO 与 PEO 的二嵌段和三嵌段共聚物,和以聚苯乙烯为嵌段的共聚物的链段交换动力学与链段的疏水性、共聚物组成、结构、胶束核-溶剂相互作用紧密相关。Jan van Stam 等人通过改变温度、添加表面活性剂、共溶剂来观察链段交换动力学的变化。表明随着温度升高,链段交换速率增加。而当形成胶束核的嵌段的疏水性增加时,链段交换动力学下降。添加共溶剂如甲苯等,表面

活性剂 SDS、Tx-100 产生的影响与它们的水溶性核形成胶束核的嵌段的相容性有关。

2.6 胶束形成机理的研究

很多研究者都研究过胶束形成机理。陈枫等人^[30]从热力学角度分析了聚集体形成机理,提出胶束的平衡取决于单个共聚物分子的自由能。Zhang Guangzhao 等人^[31]对水中高分子纳米微粒的稳定性问题作了研究。他们通过不断增加嵌段共聚物的羧化程度来研究嵌段共聚物自组装过程中疏水和亲水作用的平衡,发现羧化的嵌段共聚物在水中自组装形成的胶束是由聚合物分子链内收缩作用和链间的缔合作用之间的平衡来控制。

Gohy Jean-Francois 等人^[32]探讨了由于嵌段共聚物所带电荷不同引起的静电作用和疏水作用是如何决定 PDMAEA-b-PMMA 在水中胶束化行为。由于溶液 pH 值不同,PDMAEA 嵌段可带正电荷, MMA 嵌段呈电中性;或 MMA 链段带负电性,而 PDMAEA 呈电中性,但最后两嵌段都带电,从而产生静电作用。当 pH 值小于等电位时,形成的球状胶束由不带电荷 PMMA 嵌段为胶束的核,带正电荷的 PDMAEA 为胶束的壳。随着 pH 值的升高,部分 MMA 嵌段离子化与带正电荷的 PDMAEA 形成电解质络合物,溶入胶束核时,使胶束直径变小。接近等电位时,由于嵌段之间的静电作用和某一嵌段净电荷的不足,导致共聚物沉淀。加入电解质可减弱这种静电作用。对于 PMMA 嵌段较长的共聚物,在等电位时形成可溶聚集体。因此 PDMAEA 嵌段的离子化程度急剧下降,从而疏水作用占了主导地位。然后嵌段共聚物为了使 PDMAEA 链段的拉伸最小化,形成泡状结构。

3 结束语

嵌段共聚物的自组装行为在很多领域都有潜在的应用价值,已被开发用作表面活性剂、增溶剂、乳化剂、药物载体、纳米材料(高分子纳米微球和交联高分子刷等)。今后,对嵌段共聚物在选择性溶剂中的胶束的形成机理和影响因素的研究还将会不断深入,应用的范围也将不断拓展。

目前笔者正在研究把嵌段共聚物作为柔性层引入聚合物基复合材料,利用嵌段共聚物在选择性溶液中的胶束化行为,先使共聚物在选择性溶液中形成一种有利于与纤维形成强作用的胶束结构,然后处理纤维,经接枝及交联等方法使共聚物与纤维形成有利于提高界面结合强度的强相互作用,同时在

纤维表面形成聚合物刷。经处理过的纤维与聚合物基体接触,在纤维表面的聚合物刷与基体相容性好的一端进入基体与基体分子链形成相互缠结,而与基体相容性较差的柔性链段则弯曲成“胶束”。这样,一方面在纤维与基体之间形成牢固的粘接,另一方面通过“胶束”对应力的响应,可松弛界面热应力,迅速分散外加载荷,使应力均匀传递,提高体系吸收冲击能量的能力,从而获得高强度、高韧性的界面结构。

参考文献

- [1] 嵇培军,蔡良元,徐坚,等.选择性溶剂中的嵌段共聚物胶束[J].合成橡胶工业,2003,23(2):118~122
- [2] 薛联宝,金关泰(美).阴离子聚合的理论和应用[M].郝向群译.北京:中国友谊出版公司,1988.6~15
- [3] 逢杰斌,金关泰,侯元雪,等.苯乙烯-甲基丙烯酸叔丁酯嵌段共聚物的合成与表征[J].石油化工,2000(6):428~431
- [4] Sawamoto M. Modern cationic vinyl polymerization[J]. Prog Polym Sci, 1991, 16: 111~172
- [5] 张荣福,卢江.活性阳离子聚合合成嵌段共聚物的研究进展[J].高分子通报,2000(3):46~52
- [6] 王国建,颜得岳.甲基丙烯酸-四氢呋喃两性嵌段共聚物的合成与表征[J].科学通报,2000(10):1037~1042
- [7] 何天白,胡汉杰.海外高分子科学的新进展[M].叶露,黄丽娟译.北京:化学工业出版社,1997.5~49
- [8] 陈广楼,胡春圃,应圣康.活性自由基聚合反应合成苯乙烯与丙烯酸酯嵌段共聚物及相关共聚物[J].高分子学报,2000(2):210~214
- [9] Matyjaszewski Krzysztof, Shipp Devon A, Qiu Jian, et al. Water-borne block and statistical copolymers synthesized using atom transfer radical polymerization[J]. Macromolecules, 2000, 33: 2296~2298
- [10] 诺谢依 A, 麦格拉思 J E(美).嵌段共聚物概述与评论[M].吴美琰译.北京:科学出版社,1985,35~43
- [11] Kim Chulhee, Lee Sang Cheon, Shin Jung Han, et al. Amphiphilic diblock copolymers based on poly(2-ethyl-2-oxazoline) and poly(1,3-trimethylene carbonate): Synthesis and micellar characteristics [J]. Macromolecules, 2000, 33: 7448~7452
- [12] Pitsikalis Marinos, Sioulafa Ekaterini, Hadjichrisidis Nikos, et al. Block copolymers of styrene and stearyl methacrylate synthesis and micellization properties in selective solvents[J]. Macromolecules, 2000, 33: 5460~5469
- [13] 张晓宏,吴世康.荧光探针技术研究共溶剂对 PEO-PPO-PEO 嵌段共聚物溶液胶束的形成及内部结构的影响[J].高分子学报,1999(4):183~187
- [14] 张晓宏,黄鹏程,汪鹏飞,等.两性嵌段共聚物溶液内胶束形成的温度效应[J].高等学校化学学报,1997(2):303~308
- [15] 彭庆蓉,赵剑曦,林翠英,等.温度对聚在 Pluronic 胶束水溶液中增溶的影响[J].功能高分子学报,2000(3):55~60
- [16] Shen Hongwei, Adi Eisenberg. Block length dependence of morphological phase diagrams of the ternary system of PS-b-PAA/Dioxane/H₂O [J]. Macromolecules, 2000, 33: 2561~2572
- [17] Quintana José R, Jáñez Maria D, Katime Issa. Micellization of triblock copolymers in a solvent selective for the middle block: Influence of the molar mass [J]. Polymer, 1998, 39(11): 2111~2117
- [18] Alexandridis P, Lin Yang. SANS investigation of polyether block copolymer micelle structure in mixed solvents of water and formamide. Ethanol or glycerol [J]. Macromolecules, 2000, 33: 5574~5587
- [19] Alexandridis P, Lin Yang. Micellization of polyoxyalkylene block copolymers in formamide [J]. Macromolecules, 2000, 33: 3382~3391
- [20] 张晓宏,范愉,吴世康,等. SDS 对 PEO-PPO-PEO 嵌段共聚物溶液行为的影响 [J]. 物理化学学报, 1999(5): 1~8
- [21] Almgren M, Stam J V, Lindblad C. Aggregation of poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide) triblock copolymers in the presence of sodium dodecyl sulfate in aqueous solution [J]. Phys Chem, 1991, 95: 5677~5684
- [22] Hecht E, Hoffmann H. Interaction of ABA block copolymers with ionic surfactants in aqueous solution [J]. Langmuir, 1994, 10: 86~91
- [23] 彭庆蓉,赵剑曦.无机电解质对 Pluronic 嵌段共聚物胶束化以及增溶的影响(I): F108 和 P94 胶束的结构 [J]. 胶体与聚合物, 2000(3): 1~6
- [24] 彭庆蓉,赵剑曦.无机电解质对 Pluronic 嵌段共聚物胶束化以及增溶的影响(II): F108 和 P94 胶束对聚的增溶 [J]. 胶体与聚合物, 2000(6): 1~6
- [25] Khougaz K, Astafieva I, Eisenberg A. Micellization in block polyelectrolyte solutions(3). Static light scattering characterization [J]. Macromolecules, 1995, 28: 7135~7156
- [26] Selb J, Gallot Y. Influence des caractéristiques moléculaires des copolymères [J]. Makromol Chem, 1981, 182: 1491~1511
- [27] Antoun S, Gohy J F, Jérôme R. Micellization of quaternized poly(2-(dimethylamino) ethyl methacrylate)-block-poly(methyl methacrylate) copolymers in water [J]. Polymer, 2001, 42: 3641~3648
- [28] Groenewegen W, Egelhaas S U, Lapp A, et al. Neutron scattering estimates of the effect of charge on the micelle structure in aqueous polyelectrolyte diblock copolymer solutions [J]. Macromolecules, 2000, 33: 3283~3293
- [29] van Stam Jan, Creutz Serge, de Frans C, et al. Tuning of the exchange dynamics of unimers between block copolymer micelles with temperature, cosolvents, and cosurfactants [J]. Macromolecules, 2000, 33: 6388~6395
- [30] 陈枫,吴大诚.星形胶束自由能和聚集数的理论分析 [J]. 高分子学报, 2000(6): 382~385
- [31] Zhang Guangzhao, Liu Lu, Zhao Yue, et al. Self-assembly of carboxylated poly(styrene-b-ethylene-co-butylene-b-styrene) triblock copolymer chains in water via a microphase inversion [J]. Macromolecules, 2000, 33: 6340~6343
- [32] Jean-Francois Gohy, Serge Creutz, Myriam Garcia, et al. Aggregates formed by amphoteric diblock copolymers in water [J]. Macromolecules, 2000, 33: 6378~6387 ■