

[综合评述]

高分子胶束化的新途径及胶束的结构演化

刘世勇 江明

(复旦大学高分子科学系和教育部聚合物分子工程重点实验, 上海 200433)

摘要 简述了嵌段共聚物和接枝共聚物在选择性溶剂中的胶束化行为, 详细讨论了导致高分子胶束化的一些新途径, 如利用特殊相互作用(氢键、离子相互作用和高分子/金属离子配位络合)、改变温度、介质环境和化学反应诱导等; 并对高分子胶束结构的进一步演化以获得核交联和壳交联胶束作了简要的介绍

关键词 高分子; 胶束化; 新途径; 超分子自组装

中图分类号 O 631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2001)06-1066-07

近年来超分子结构和自组装纳米材料研究领域已引起人们的广泛兴趣^[1-3]。高分子间通过非化学键形成组装的分子聚集体, 相应的研究对获得具有有序高级结构的高分子聚集体及其结构、功能的控制和新材料的设计具有重要作用。由此可获得尺寸可控的纳米金属簇和半导体及高分子纳米纤维和纳米管等。本文以高分子在溶液中的自组装为重点, 首先介绍嵌段共聚物或接枝共聚物的胶束化行为, 然后综述了高分子胶束化的各种新途径, 最后对基于高分子胶束结构基础上的自组装作了简要介绍

1 “经典”的高分子胶束

1.1 嵌段共聚物和接枝共聚物在选择性溶剂中的胶束化行为

嵌段共聚物及接枝共聚物由于不同嵌段或接枝链之间产生相分离会自发出现各种相结构。在固态中, 这种微相分离相结构的研究已进行得十分充分。依赖于嵌段的分子量及共聚物的组成等, 嵌段共聚物可形成球状、圆柱状、螺旋状和层状相等结构^[4-9]。本文着重讨论嵌段或接枝共聚物在选择性溶剂或混合溶剂中形成的分子组装结构, 即高分子胶束^[10,11]。高分子胶束按照溶剂不同可分为水溶性胶束和有机溶剂胶束, 按小分子表面活性剂的说法, 前者为常规胶束, 后者为反向胶束。按胶束的结构又有“星型”胶束(胶束的“核”很小而“壳”相对较大)和与之相反的“平头”(crew-cut)胶束^[12-15]之分。

以上对于嵌段共聚物胶束的理论处理都是基于热力学考虑的, 即假定胶束聚集体和单分子链达到了平衡状态。小分子表面活性剂的胶束和小分子处于动态平衡, 而高分子胶束由于胶束核中的链段的粘度极高而使胶束和自由高分子链之间的交换很慢^[16-19]。如果高分子的核(如聚苯乙烯)处于玻璃态, 在一个合理的时间标尺尺度上, 高分子胶束是一种被“冻结”的结构。

Kikuch 等^[20,21]报道具有多个短支链的接枝共聚物在选择性溶剂中藉助于分子内的聚集形成单分子胶束。改变溶剂的性质, 即选用对主链或接枝链为选择性溶解的溶剂可分别得到花朵状和棒状的单分子胶束。Liu 等^[22]成功地将嵌段共聚物的单链胶束用光交联固定住, 然后经 GPC 分离并进行表征。

1.2 高分子胶束的经典制备方法

制备高分子胶束的传统途径是基于运用选择性溶剂, 它可使一种嵌段不溶形成胶束核而另一嵌段可溶形成胶束壳。方法之一是将嵌段或接枝共聚物溶解在某一共同溶剂中, 然后加入某一嵌段或接枝链的沉淀剂。还可进一步透析或蒸发掉原来的共同溶剂, 使溶剂性质变得为某一嵌段的强的不良溶剂。Eisenberg 等^[23]所制备的“crew-cut”胶束就是将聚苯乙烯-b-聚丙烯酸(PS-b-PAA)(PS 链段相对于 PAA 很长)先共同溶解于 DMF, 然后加入 PS 嵌段的沉淀剂——水, 再经过透析除去 DMF。制备“星

收稿日期: 2000-06-22

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 29992590, 59773023)和国家基础研究课题“高分子凝聚态基本问题研究”资助

联系人简介: 江明(1938年出生), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事高分子物理化学研究



型”胶束也可以用这种方法, 如 Liu 等^[24]制备的聚异戊二烯-*b*-聚(甲基丙烯酸-2-肉桂酰氧乙基酯) (PI-*b*-PCEMA) 在 THF/正己烷混合溶剂中的胶束。另一种方法是将嵌段共聚物直接溶解在某单一溶剂或混合溶剂中, 反应过程中可能需要加热。这种方法一般只对制备“星型”胶束有效。

2 高分子胶束化的各种新途径

实现高分子胶束化的新途径包括多种物理化学过程。分别利用高分子间的特殊相互作用、嵌段的溶解能力的温度依赖性、化学反应及介质环境的调节等可导致高分子胶束的形成。显然这些胶束化过程超出了传统的只依赖于应用选择性溶剂的胶束制备范围, 大大扩展了高分子胶束化的研究领域。

2.1 特殊相互作用和嵌段排列的空间效应

Zhao 等^[25]报道了聚苯乙烯-*b*-聚(4-乙烯基苯酚) (PS-*b*-PVPh) 在甲苯中的胶束化行为。这里甲苯为 PVPh 嵌段的不良溶剂, 且对氢键是惰性的, 故 PVPh 的酚羟基之间在甲苯中存在强氢键相互作用, 这种作用成为胶束成核的附加驱动力, 所形成的胶束为柱状。Burkoth 等^[26]最近报道了 β -淀粉状多肽链和聚环氧乙烷偶合成的二嵌段共聚物在水中组装形成的纤维状胶束, 解决了 β -淀粉状多肽的水溶性问题。其中胶束的核为 β -淀粉状多肽, 它以自身氢键形成的 β -折叠也成为胶束化额外的驱动力。

Eisenberg 等^[27]研究了聚苯乙烯-*b*-聚丙烯酸盐嵌段共聚物在有机溶剂如甲苯中形成的“反向”胶束, 其中聚丙烯酸盐嵌段中离子基团之间的离子-离子相互作用也成为附加的胶束成核的驱动力。

通常研究的嵌段共聚物都由柔性链段组成, 如果两嵌段分别具有刚性和柔性, 由于刚性链段之间的空间排斥相互作用, 会导致特异的胶束化行为^[28-30]。如聚苯乙烯-*b*-聚(苯基喹啉), 两嵌段之间由酰胺键相连。在三氟乙酸/二氯乙烷混合物溶剂中, 三氟乙酸能使喹啉上的 N 原子季铵化, 从而使聚(苯基喹啉)嵌段变为刚性更强的聚电解质。在三氟乙酸为主要成分时形成以聚苯乙烯为核, 聚(苯基喹啉)为壳的胶束。由于聚(苯基喹啉)嵌段分子链的高度刚性, 在形成球状胶束的壳层时, 此嵌段沿径向排列, 柔性聚苯乙烯链段的尺寸有限, 不能伸展到核的内部, 故胶束的内部为空洞, 胶束的尺寸为微米数量级, 聚集数达到 10^8 , 成为迄今为止文献所报道的尺寸最大的合成高分子的胶束, 而且两个嵌段之间的酰胺键会形成分子间的氢键, 对形成的胶束结构具有稳定作用。这种“中空型”的胶束内可溶解大量的富勒烯。文献^[31]也报道了聚二茂铁-*b*-聚硅氧烷-*b*-聚二茂铁三嵌段共聚物由于聚二茂铁嵌段的刚性, 在正己烷中可形成球状、柱状、花状(flower-like)胶束。

2.2 改变温度对胶束化的影响

相当一部分水溶性高分子如聚(*N*-异丙基丙烯酰胺) (PNIPAM)、聚乙烯基甲基醚和聚(甲基丙烯酸-*N,N'*-二烷基胺乙基酯)等在水溶液中有热敏性, 具有 LCST 相行为。以 PNIPAM 为例, 当温度超过 30.9 °C 时会发生相分离; 如果共聚入其它水溶性单体, 如丙烯酸和丙烯酰胺等, 相分离温度可得到调整。据此, Qiu^[32]和 Tenhu 等^[33]研究了聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)-*g*-聚环氧乙烷 (PNIPAM-*g*-PEO) 在水溶液中的变化温度导致的胶束化。Wu 等^[34]报道了 PNIPAM-*g*-PEO 在水中通过改变温度和控制升温速率可形成单链核-壳状胶束结构。对于 PEO 和 PNIPAM 组成的嵌段共聚物, 同样观察到温度敏感的可逆胶束化行为^[35]。Ames 等^[36]报道了聚乙烯醇-*b*-聚乙烯基甲基醚嵌段共聚物的温度依赖的胶束化行为 (> 29 °C)。Ames 等^[37]还研究了聚(甲基丙烯酸-*N,N'*-二甲基胺乙基酯)-*b*-聚(甲基丙烯酸-2-对氧氮己环乙基酯) (PDMAEMA-*b*-PMEMA) 水溶液的胶束化行为, 其中 PMEMA 均聚物在 pH=7 时具有 LCST 相行为 (34~45 °C, 依赖于分子量)。超过此温度即可形成以 PDMAEMA 为壳, PMEMA 为核的胶束结构。将 PDMAEMA 壳进一步交联可制备核的亲水-疏水特性可调节的壳交联胶束。

2.3 改变 pH 值或离子强度

在嵌段共聚物或接枝共聚物的一个或两个嵌段上带有可质子化或可提供质子的单元结构, 一个经典的例子是聚(2-乙烯基吡啶)-*b*-聚环氧乙烷, 当其水溶液的 pH 值从 1 变化到 10 时, 聚(2-乙烯基吡啶)嵌段会从溶解状态变为不溶解, 导致胶束形成^[38]。对于聚(甲基丙烯酸-*N,N'*-二乙基胺乙基酯) (PDEAEMA) 和 PMEMA 组成的二嵌段共聚物, 加入如 Na_2SO_4 等小分子盐调节离子强度可以使

PMEMA 从水溶液中沉淀出来, 而 PDEAEMA 嵌段在水中溶解情况下几乎不受离子强度的影响, 但在酸性条件下可溶解, 而在 pH 值升高到 7~8 时又可沉淀出来。利用两嵌段的不同溶液性质, 分别通过改变 pH 值和离子强度, PDEAEMA-*b*-PMEMA 的两个嵌段各自均可成为胶束壳和胶束核^[39]。

2.4 利用聚电解质的离子相互作用

在一定条件下, 聚电解质和带相反电荷的表面活性剂作用可生成聚电解质-表面活性剂复合物 Bronich 等^[40]报道了聚环氧乙烷-*b*-聚丙烯酸钠盐嵌段共聚物和 *N*-烷基吡啶盐表面活性剂形成的胶束状结构, 形成的聚集体分布窄, 具有球状结构。带相反电荷的聚电解质混合时可产生聚电解质复合物, 将嵌段聚电解质(即含有聚电解质链的嵌段共聚物)与带相反电荷的另一聚电解质均聚物混合时, 就会形成以聚电解质复合物为核, 以溶解的不带电荷的嵌段为壳的水溶性胶束。Kataoka 等^[41-44]对此已作了系统研究。例如聚环氧乙烷-*b*-聚(*L*-赖氨酸)/聚环氧乙烷-*b*-聚(α - β -天门冬氨酸)、聚环氧乙烷-*b*-聚甲基丙烯酸钠/聚(*N*-乙基-4-乙烯基吡啶盐)^[42]聚环氧乙烷-*b*-聚(*L*-赖氨酸)/寡聚核苷酸^[43]、环氧乙烷-*b*-聚(α - β -天门冬氨酸)/溶菌酶等^[44]。形成这类胶束的一个最早的实例是 Ishizu 等^[45]报道的聚丙烯酸-*g*-聚(α -甲基苯乙烯)/聚(4-乙烯基吡啶)-*g*-聚(α -甲基苯乙烯)共混体系在混合有机溶剂中形成的胶束, 其中聚丙烯酸和聚(4-乙烯基吡啶)形成的聚电解质复合物构成胶束的核, 聚甲基苯乙烯分子链形成胶束的壳。

2.5 氢键络合诱导胶束化

我们在长期的有关多组分聚合物相容性研究的基础上发现, 在没有特殊相互作用的共混物体系中引入作用基团, 可使不相容高分子共混物体系实现不相容-相容-配合转变, 在溶液中实现了孤立分子线团和大分子配合物聚集体间的转变。我们对这一领域中的系统研究成果进行了总结^[46]。此类配合物自溶液中以沉淀析出, 具有不规则结构。尽管绝大多数高分子都含有或可以引入特殊相互作用基团, 从而产生较强的分子间作用力, 但已经实现的形成有序结构的组装方式却很有限。基于我们多年来对于嵌段共聚物和大分子络合物等方面的研究, 提出并初步实现氢键络合诱导胶束化的新途径。

如前所述, 对于嵌段共聚物的胶束化, 选择溶剂, 使不溶嵌段聚集成核而可溶嵌段形成壳层致使聚集体稳定化。我们提出的通过氢键配合导致胶束化与此机理完全不同^[47]。其基本思路是: 将均聚物或无规共聚物 C 加入到 AB 嵌段共聚物在非选择性溶剂的溶液中, 若 C 可与 A 嵌段形成配合物, 便可导致 AC 聚集。但可溶嵌段 B 的存在促使聚集体稳定化, 最终形成 AC 为核, B 为壳的胶束。图 1 为一实例, 这里嵌段共聚物含 PS 和 PMMA 两嵌段, 其中 PMMA 可和无规共聚物 PS(OH) [指含 $(CF_3)_2(OH)C$ -基团的改性聚苯乙烯]通过氢键相互作用形成配合物^[46]。动态和静态光散射、非辐射能量转移荧光光谱及粘度方法证实, 大分子组装体为具有球状结构的胶束, 平均流体力学半径在 70~100 nm。随着 PS(OH) 中羟基含量的增加, 氢键作用增强, 胶束聚集数增加, 密度增加, 但尺寸变小^[47,48]。类似地, 我们还研究了嵌段-接枝共聚物聚(苯乙烯-*b*-乙炔-*co*-丙烯)-*g*-聚甲基丙烯酸乙酯(SEP-*g*-PEMA)和 PS(OH)在甲苯中的胶束化行为^[49,50]。已有的研究表明, 这种 AB/C 体系因 A 和 C 之间的配合作用导致的胶束化是具有普遍意义的分子组装新途径。

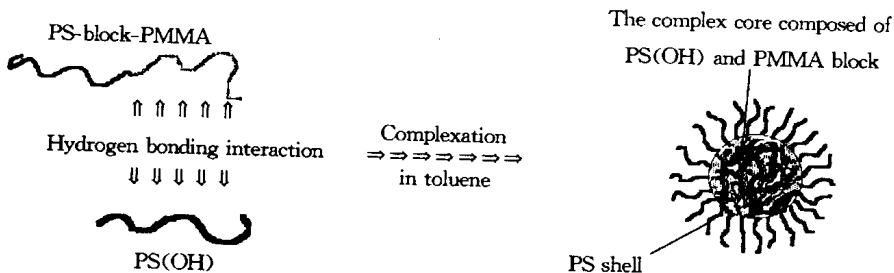


Fig 1 A Schematic illustration of the formation of hydrogen bonding complex micelles from PS-*b*-PMMA and PS(OH) in toluene

2.6 金属离子-高分子之间的配位作用

Nishiyama 等^[51]报道了 *cis*-二氯-二氨合铂(II) (CDDP) 与聚环氧乙烷-*b*-聚(α, β -天门冬氨酸) 在水中溶液中利用 CDDP 与聚(α, β -天门冬氨酸) 之间的配位相互作用而形成胶束化, 其中 CDDP 与聚(α, β -天门冬氨酸) 形成的不溶于水的配合物构成胶束的核, 可溶解的聚环氧乙烷形成胶束的壳. 此胶束在水中稳定存在, 但在 37 °C 的生理盐水中可缓慢地将 CDDP 释放出来, 因而具有作为肿瘤靶向药物载体的潜在应用价值.

2.7 溶液中高分子共混物的相分离诱导胶束化

如果组分聚合物间不相容, 共混物溶液也将产生相分离, 基于此原理, Katime 等^[52]报道在聚苯乙烯-聚氢化异戊二烯嵌段共聚物的甲苯溶液中加入聚苯乙烯均聚物能诱导胶束形成, 胶束的核由聚氢化异戊二烯嵌段组成. 胶束的流体力学体积和摩尔质量不随聚苯乙烯的浓度变化, 但胶束的扩散由于聚苯乙烯分子链浓度升高产生的粘度上升而受到影响.

2.8 化学反应诱导

这是高分子胶束研究的一种较新的进展. Wu 等^[53]设计合成了聚(对甲基苯乙烯-*b*-聚苯基乙烯基亚砷) (PMPS-*b*-PVSO), 其中 PVSO 链早已证实在加热时可转化为聚乙炔, 利用动态光散射跟踪该共聚物的溶液随加热时的变化发现, 由于 PVSO 转化为不溶的聚乙炔嵌段, 共聚物组装为聚乙炔为核, PMPS 为壳的尺寸为 30~60 nm 的胶束, 这就是化学反应诱导胶束化的实例.

2.9 核壳之间由次价键作用相连接的新型胶束

以上讨论的嵌段或接枝共聚物的各种各样的胶束化的一个共同点是胶束的核和壳之间由共价键相连接. 最近基于氢键络合作用的长期研究, 我们提出了一种新的胶束化过程, 其中核壳之间不存在共价键而仅有氢键作用. 具体的例子是: 先将接有端羧酸基的聚苯乙烯 (MCPS) 与聚(4-乙烯基吡啶) (PVPy) 在氯仿中混合, 由于羧基和吡啶基之间的氢键相互作用, MCPS 和 PVPy 之间可以形成 PVPy 为主链, PS 为接枝链的“接枝共聚物”^[54,55], 再向其中加入甲苯, PVPy 因不能溶于甲苯而聚集, 但由于它与 MCPS 间存在特殊相互作用以及 PS 链的溶解作用, PVPy 并不沉淀. 因此溶液中形成以 PVPy 为核, PS 为壳的胶束结构(图 2). 胶束为球状, 分布很窄, 在溶液中能长期稳定存在^[56]. 这种胶束因核壳间不存在共价键, 预期可通过进一步的化学交联固定和核壳分离而形成具有多种新结构的分子组装体.

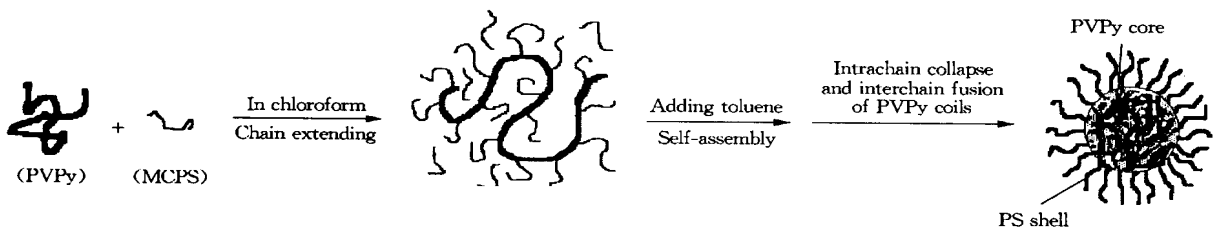


Fig 2 A schematic illustration of the whole self-assembly process

为制备这类核-壳间不具有化学键合的胶束, 我们还发展了一种更为简单的胶束化途径. 简单地说, 若聚合物A和B(不限于只有端基官能基的聚合物)之间存在特殊相互作用, 将A溶液滴入B溶液中, 若后者为前者的沉淀剂, 则A便会聚集. 但因A/B间存在氢键或离子作用, A的聚集体会因B的存在而稳定, 最后形成以A为核B为壳的胶束. 这一方法已在部分磺化聚苯乙烯/聚4-乙烯基吡啶(P4VP)^[57]、端羧基聚苯乙烯/P4VP^[58]、聚苯乙烯磺酸钠(NaSPS)/P4VP以及苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物(PS-co-PMMA)/聚吡咯烷酮(PVPO)^[59]等多个体系中实现. 特别是在后两种体系中, 由于PVPO和NaSPS可溶于水, 最终形成的核-壳间无化学键的胶束, 并可稳定存在于水相中, 胶束尺寸在数十纳米, 更有潜在的应用价值. 通过对纳米胶束核和壳的选择性染色, 我们已用透射电镜证实了核-壳结构. 显然, 这种制备方法特别简便, 但是胶束的形态和尺寸更多地受到制备时的动力学条件的控制.

3 高分子胶束的结构演化

在溶液中形成的胶束不稳定,随着外部环境如溶剂、温度和pH值等的变化而改变,因此将胶束结构固定下来是进一步利用这种纳米结构制得高级有序结构的分子聚集体并开发功能材料的先决条件。这一问题近年来已引起高分子物理学家的密切关注,我们在这里主要介绍最近的关于胶束结构的固定化及其应用方面的进展

3.1 核交联胶束

Liu等^[60,61]在这方面作了大量的富有特色的工作。主要是利用含有PCEMA的嵌段共聚物。其中PCEMA中的肉桂酰氧基乙酯经紫外光光照可发生双键加合反应,故可方便地将胶束结构固定下来。如PS-*b*-PCEMA在THF(或CHCl₃)/二氧六环混合溶剂中可形成PCEMA为核的胶束。依赖于嵌段共聚物的组成,可形成星形胶束或“平头”胶束,而光交联则可将这些结构固定下来。而对于PI-*b*-PCEMA在正己烷/THF中形成的以PCEMA为核的胶束,通过臭氧降解胶束壳PI可形成表面带醛基的纳米微球,并可进一步通过醛基的反应对微球进行功能化^[62]。由类似的途径还可以得到多孔的纳米微球^[63]。这种多孔微球可用来捕捉水中痕量的多环芳烃化合物如perylene^[64]。文献[65]研究了聚环氧乙烷-*b*-聚乳酸(PEO-*b*-PLA),其中PEO一端带有缩醛基,PLA一端带有甲基丙烯酸酯基,在水中形成以PLA为核的胶束后,通过自由基聚合可以固定胶束结构,再将缩醛基转化成醛基,就可以得到胶束表面带有可反应性基团的功能胶束

3.2 壳交联胶束

壳交联胶束是一个比较新的课题,它在结构上类似于树枝状大分子,具有周围带有功能基团、内核具有良好的穿透性、尺寸在纳米数量级和合成简单等特点。一般认为,它综合了树枝状大分子、中空微球、普通胶束和乳液离子等多种特点。Woolley^[66~70],Liu^[71~73],Ames等^[37,74,75]在此方面做了大量的工作。Woolley等^[66a]首先研究了PS-*b*-PVPy嵌段共聚物形成的壳交联胶束。先用对氯甲基苯乙烯对PVPy嵌段进行季铵化,带有不饱和双键的嵌段共聚物在THF/H₂O($\varphi(\text{THF})=30\%$)中可形成以PS为核、季铵化的PVPy嵌段为壳的球状胶束结构,然后在水溶性引发剂的存在下使双键聚合,从而得到水溶性的壳交联胶束,其结构可用NMR、荧光光谱等多种手段证实。改变嵌段共聚物组成、季铵化程度和季铵化试剂的亲水疏水特性等可以有效地调节所生成的壳交联胶束的大小及其稳定性等^[66b,67]。对于PS-*b*-PAA在水中形成的球状胶束,用两带有伯氨基的聚环氧乙烷进行交联时,生成的壳具有水凝胶的特性,在水中可充分溶胀,干态下可收缩。如果从PI-*b*-PAA在水中形成的胶束出发,经端双氨基PEO交联后,再用臭氧降解掉PI核,则可形成中空的水凝胶纳米微球,这为壳交联胶束在药物控制释放、捕捉有机物等方面的应用提供了极为有利的性质^[70]。

PS-*b*-PCEMA嵌段共聚物在THF/乙腈的混合溶剂中能形成以PS为核、PCEMA为壳的球状胶束,利用光交联即可制得在PS的良溶剂甲苯和THF中都比较稳定的壳交联胶束^[71]。利用PI-*b*-PCEMA在THF/正己烷中的泡囊状胶束,紫外线辐照后使PCEMA壳交联后再用臭氧降解掉PI链段,可以形成中空的交联PCEMA纳米结构,它可以作为药物控制释放的载体^[72]。Liu等^[73]进一步研究了嵌段共聚物PI-*b*-PCEMA-*b*-PBA(PBA为聚丙烯酸叔丁酯)形成的壳交联胶束。在THF/甲醇(甲醇体积分数在50%~99%之间)中可形成球状胶束,PI为核,中间为PCEMA,PBA在最外层。光交联PCEMA中间层,然后再臭氧降解掉PI核,就可形成中空纳米粒子。这种纳米粒子可用来负载罗丹明-B这一模型药物。调节PI-*b*-PCEMA-*b*-PBA三嵌段共聚物的组成,在甲醇溶剂中可形成以PI为核,向外依次为PCEMA和PBA的柱状胶束。交联中间层PCEMA,再臭氧降解掉PI核,就可形成中空纳米管。这种纳米管也可以用来负载模型药物如罗丹明-B^[73]。Liu的工作充分利用了嵌段共聚物胶束结构的进一步化学演化,得到了一系列功能化纳米材料

为了减少胶束间的反应所引起的胶束聚集,使反应主要发生在胶束内,壳交联反应应在很稀的浓度下进行,这给壳交联胶束的实际应用带来一定困难。Ames等^[37,39]从三嵌段共聚物形成的核-壳-壳胶束结构出发,限制交联反应发生在中间壳层。由于有可溶解的最外层的保护作用(主要是排除体积

效应), 可以防止胶束间交联反应, 能制备高固含量的壳交联胶束。一个典型实例是 PEO-b-PDMAEMA-b-PMEMA^[74], 在其水溶液中加入小分子盐形成依次为 PMEMA, PDMAEMA, PEO 的核-壳-壳结构, 然后交联 PDMAEMA 中间层, 可制得质量分数高达 10% 的壳交联胶束^[70]。Ames 等^[73]还报道了核和壳分别带相反电荷的两性壳交联胶束

参 考 文 献

- 1 Lehn J. M. . Comprehensive Supramolecular Chemistry[M], New York: Pergamon Press, 1996
- 2 Lehn J. M. . Supramolecular Chemistry[M], VCH: Weinheim, 1995
- 3 Bard A. J. . Integrated Chemical Systems[M], New York: Wiley, 1995
- 4 Bates F. S., Fredrickson G. H. . Annu. Rev. Phys. Chem. [J], 1990, **41**: 525—557
- 5 Brown R. A., Masters A. J., Price C. . Comprehensive Polymer Science[M], London: Pergamon Press, 1989, Vol 2: 155—198
- 6 Thomas E. L. . Science[J], 1999, **286**: 1 307
- 7 Goldacker T., Aetz V. . Macromolecules[J], 1999, **32**: 5 165—5 167
- 8 Shefelbine T., Vigid M., Matsen M. *et al.* J. Am. Chem. Soc [J], 1999, **121**: 8 457—8 465
- 9 Matsushita Y., Suzuki J., Seki M. *et al.* Phys. B Condensed Matter[J], 1998, **48**: 238—242
- 10 Riess G., Hurtrez G., Bahadur P.; Eds Mark H. F., Bikales N. M., Overberger C. G. *et al.* In Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd [M], New York: Wiley, 1985, Vol2: 324—436
- 11 Halperin A., Tirrell M., Lodge T. P. . Adv. Polym. Sci [J], 1991, **100**: 31—71
- 12 Zhang L. F., Eisenberg A. . Science[J], 1995, **268**: 1 728—1 731
- 13 Zhang L. F., Eisenberg A. . J. Am. Chem. Soc [J], 1996, **118**: 3 168—3 181
- 14 Zhang L. F., Yu K., Eisenberg A. . Science[J], 1996, **272**: 1 777—1 779
- 15 Guo A., Liu G., Tao J. . Macromolecules[J], 1996, **29**: 2 487—2 493
- 16 Wang Y., Kausch C. M., Chun M. *et al.* Macromolecules[J], 1995, **28**: 904—911
- 17 Haliloglu T., Bahar I., Eman B. *et al.* Macromolecules[J], 1996, **29**: 4 764—4 771
- 18 Wang Y., Diemeier R. G., Rajagopalan R. . Langmuir[J], 1997, **13**: 2 348—2 353
- 19 Creutz S., Stam J. Van., Schryver F. C. De *et al.* Macromolecules[J], 1998, **31**: 681—689
- 20 Kikuchi A., Nose T. . Macromolecules[J], 1996, **29**: 6 770—6 777
- 21 Kikuchi A., Nose T. . Macromolecules[J], 1997, **30**: 896—902
- 22 Tao J., Liu G. . Macromolecules[J], 1997, **30**: 2 408—2 411
- 23 Zhao J., Allen C., Eisenberg A. . Macromolecules[J], 1997, **30**: 7 143—7 150
- 24 Tao J., Liu G., Ding J. *et al.* Macromolecules[J], 1997, **30**: 4 084—4 089
- 25 Zhao J. Q., Pearce E. M., Kwei T. K. *et al.* Macromolecules[J], 1995, **28**: 1 972—1 978
- 26 Burkoth T. S., Benzinger T. L. S., Urban V. *et al.* J. Am. Chem. Soc [J], 1999, **121**: 7 429—7 430
- 27 Moffitt M., Eisenberg A. . Macromolecules[J], 1997, **30**: 4 363—4 370
- 28 Jenekhe S. A., Chen X. L. . Science[J], 1998, **279**: 1 903—1 907
- 29 Jenekhe S. A., Chen X. L. . Science[J], 1999, **283**: 372—375
- 30 Chen J. T., Thomas E. L., Ober C. K. *et al.* Science[J], 1996, **273**: 343—346
- 31 Resendes R., Massey J. A., Dorn H. *et al.* Angew. Chem. Int. Ed [J], 1999, **38**: 2 570—2 573
- 32 Qiu X., Wu Q. . Macromolecules[J], 1997, **30**: 7 921—7 926
- 33 Virtanen J., Baron C., Tenhu H. . Macromolecules[J], 2000, **33**: 336—341
- 34 Wu Q., Qiu X. . Phys. Rev. Lett [J], 1998, **80**: 620—622
- 35 Topp M. D. C., Dijkstra P. J., Talsma H. *et al.* Macromolecules[J], 1997, **30**: 8 518—8 520
- 36 Forder C., Patrickios C. S., Billingham N. C. *et al.* Chem. Commun [J], 1996: 883—884
- 37 Butun V., Billingham N. C., Ames S. P. . J. Am. Chem. Soc [J], 1998, **120**: 12 135—12 136
- 38 Martin T. J., Prochazka K., Munk P. *et al.* Macromolecules[J], 1996, **29**: 6 071—6 073
- 39 Butun V., Billingham N. C., Ames S. P. . J. Am. Chem. Soc [J], 1998, **120**: 11 818—11 819
- 40 Bronich T. K., Kabanov A. V., Kabanov V. A. *et al.* Macromolecules[J], 1997, **30**: 3 519—3 525
- 41 Harada A., Kataoka K. . Macromolecules[J], 1995, **28**: 5 294—5 299
- 42 Kabanov A. V., Bronich T. K., Kabanov V. A. *et al.* Macromolecules[J], 1996, **29**: 6 797—6 802
- 43 Kataoka K., Togawa H., Harada A. *et al.* Macromolecules[J], 1996, **29**: 8 556—8 557

- 44 Harada A. , Kataoka K. *Macromolecules*[J], 1998, **31**: 288—294
- 45 Ishizu K. , Minematsu S. , Fudutomi T. . *J. Appl. Polym. Sci.* [J], 1991, **43**: 2 107—2 114
- 46 Jiang M. , Li M. , Xiang M. *et al.* *Adv. Polym. Sci.* [J], 1999, **146**: 121—196
- 47 Liu S. , Zhu H. , Zhao H. *et al.* *Langmuir*[J], 2000, **16**: 3 712—3 717
- 48 Zhang G. , Liu S. , Zhao H. *et al.* *Mater. Sci. Eng. C.* [J], 1999, **10**: 155—158
- 49 Pan Q. , Liu S. , Xie J. *et al.* *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. Ed.* [J], 1999, **37**: 2 699—2 702
- 50 PAN Quan-Min (潘全民), LIU Shi-Yong (刘世勇), XIE Jing-Wei (谢静薇) *et al.* *Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报)* [J], 2000, **21**(11): 1 751—1 755
- 51 Nishiyama N. , Yokoyama M. , Aoyagi T. *et al.* *Langmuir*[J], 1999, **15**: 377—383
- 52 Quintana J. , Janez M. D. , Katime I. *Polymer*[J], 1996, **37**: 3 531—3 535
- 53 Wu Q. , Niu A. , Leung L. *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1999, **121**: 1 954—1 955
- 54 Liu S. , Zhang G. , Jiang M. . *Polymer*[J], 1999, **40**: 5 449—5 453
- 55 Liu S. , Pan Q. , Xie J. *et al.* *Polymer*[J], 2000, **41**: 6 919—6 929
- 56 Liu S. , Jiang M. , Liang H. *et al.* *Polymer*[J], 2000, **41**: 8 697—8 702
- 57 YUAN Xiao-Feng (袁晓凤), ZHAO Han-Ying (赵汉英), JIANG Ming (江明) *et al.* *Acta Chemica Sinica (化学学报)* [J], 2000, **58**: 118—121
- 58 Zhao H. , Liu S. , Jiang M. *et al.* *Polymer*[J], 2000, **41**: 2 705—2 709
- 59 YUAN Xiao-Feng (袁晓凤). *Ms Thesis, Fudan University (复旦大学硕士论文)* [D], 2000
- 60 LIU Guo-Jun (刘国军), WANG Guo-Chang (王国昌). Eds HE Tian-Bai (何天白). *Advances in Polymer Science by Overseas Chinese, Part 4 (海外高分子科学的新进展)* [M], Beijing: Chem. Eng. Press, 39—50
- 61 Guo A. , Liu G. , Tao J. . *Macromolecules*[J], 1996, **29**: 2 487—2 493
- 62 Tao J. , Liu G. , Ding J. *et al.* *Macromolecules*[J], 1997, **30**: 4 084—4 089
- 63 Hensewood F. , Liu G. . *Macromolecules*[J], 1998, **31**: 4 213—4 217
- 64 Hensewood F. , Wang G. , Liu G. . *J. Appl. Polym. Sci.* [J], 1998, **70**: 397—408
- 65 Iijima M. , Nagasaki Y. , Okada T. *et al.* *Macromolecules*[J], 1999, **32**: 1 140—1 146
- 66 Thumond K. B. , Kowalewski T. , Wooley K. L. . *J. Am. Chem. Soc.* [J], a 1996, **118**: 7 239—7 240; b 1997, **119**: 6 656—6 665
- 67 Remsen E. E. , Thumond K. B. , Wooley K. L. . *Macromolecules*[J], 1999, **32**: 3 685—3 689
- 68 Huang H. , Remsen E. , Wooley K. L. . *Chem. Commun.* [J], 1998: 1 415—1 416
- 69 Huang H. , Kowalewski T. , Remsen E. E. *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1997, **119**: 11 653—11 659
- 70 Huang H. , Remsen E. E. , Kowalewski T. *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1999, **121**: 3 805—3 806
- 71 Ding J. , Liu G. . *Macromolecules*[J], 1998, **31**: 6 554—6 558
- 72 Ding J. , Liu G. . *J. Phys. Chem. B*[J], 1998, **102**: 6 107—6 113
- 73 Stewart S. , Liu G. . *Chem. Mater.* [J], 1999, **11**: 1 048—1 054
- 74 Butun V. , Wang X. , Banez M. V. de Paz *et al.* *Macromolecules*[J], 2000, **33**: 1—3
- 75 Butun V. , Lowe A. B. , Billingham N. C. *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1999, **21**: 4 288—4 289

New Approaches to Polymer Micellization and the Structural Evolution of the Micelles

LIU Shi-Yong, JIANG Ming*

Department of Macromolecular Science and Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers of Educational Ministry, Fudan University, Shanghai 200433, China

Abstract The classical micellization behavior of block or graft copolymers in selective solvent was briefly described and a variety of new approaches to polymer micellization caused by specific interactions (hydrogen bonding, ionic interaction, polymer-metal ion coordination interaction), change of temperature and media properties and chemical reactions, etc was reviewed. Besides, new advances in the further evolution of the micelles leading to core-cross linked micelles and shell-cross linked micelles are discussed.

Keywords Polymer; Micellization; New approaches; Supramolecular self-assembly

(Ed : W , L)