

· 综述 ·

调控氢键作用力在多组分嵌段共聚物共混体系中的自组装结构*

林瑞崇 郭绍伟**

(台湾中山大学材料与光电科学学系 高雄 80424)

摘 要 调控嵌段共聚物共混体系的氢键作用力可应用在光学、电性及生物医用领域, 因此吸引了高分子科学家广泛的研究兴趣, 它提供了制备新型高分子材料(包含可调性及响应性的功能)的方法. 在此篇综述中, 我们整理了各种氢键作用力调控嵌段共聚物共混体系(如嵌段共聚物/低分子量化合物、嵌段共聚物/均聚物及嵌段共聚物/嵌段共聚物混合体系)在固态及液态的自组装行为.

关键词 氢键作用力, 嵌段共聚物, 共混体系, 自组装结构

嵌段共聚物的自组装特性在过去数十年来受到高分子学者广泛的关注, 由于A/B链段间长程的排斥作用力或不相溶性(immiscibility)及短程的共价键吸引力, 使得嵌段共聚物诱导产生微观相分离(microphase separation), 并局限在纳米尺度的自组装结构上. 而这些两嵌段共聚物在固态的状态下, 能自组装形成许多有序的纳米结构(如交错层板、双连续相螺旋、六角堆积柱状及体心立方(BCC)结构等), 我们可以藉由调控嵌段共聚物链段的交互作用参数(χ)、聚合度(N)及相对体积分数, 制备上述一系列的纳米自组装结构(见图1)^[1]. 另外嵌段共聚物的自组装结构亦会随着分子量及分子量分布、聚合物组成、末端官能基团与化学结构的变化而呈现多样性的变化. 然而, 控制两嵌段共聚物的分子量与体积分数在合成上还是相当困难且复杂的. 因此, 以低分子量化合物或均聚物与嵌段共聚物进行共混来调控嵌段共聚物的体积分数及结构, 成为一种绝佳的制备不同自组装结构的方法. 以下介绍其在固态及液态自组装的几个重要的例子.

1 嵌段共聚物共混固态自组装

1.1 两嵌段共聚物与低分子量化合物的共混

在嵌段共聚物与低分子量化合物氢键作用的

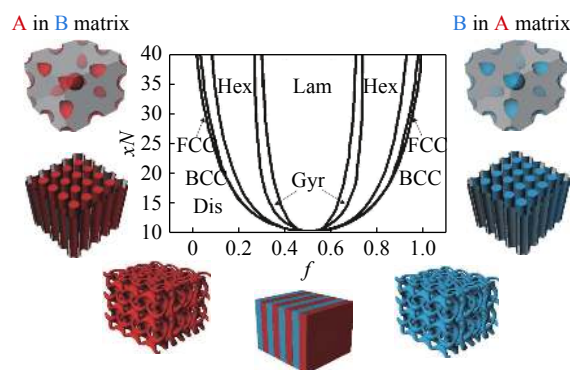


Fig. 1 Typical phase diagram of a diblock copolymer in the bulk state

多数研究中, 早期使用具有液晶侧链的聚合物材料形成类似梳状的超分子结构, 这些由氢键作用力所调控的梳状超分子, 具有两性(亲水及疏水)特性, 可藉由聚合物主链极性结构及低分子量化合物的极性头部官能基及带有非极性烷基侧链来制备, 因而可以观察到有趣的微观相分离形态. Ikkala与ten-Brinke等藉由聚合物主链上可挠曲短侧链所形成的氢链, 开启了对于梳状超分子的研究^[2], 他们利用聚(4-乙烯吡啶) (poly(4-vinylpyridine), P4VP)与具有两性特性的低聚物(如nonadecylpheno (NDP)或pentadecylphenol (PDP))进行共混, 由于氢键作用力及烷基链间的互相排斥作用力而形成高度规则的自组装层状结构(约 2 ~ 6 nm)^[2].

* 祝贺江明院士80华诞专辑; 2018-01-16收稿, 2018-02-23修稿.

** 通讯联系人, E-mail: kuosw@faculty.nsysu.edu.tw

而在低分子量两性化合物与两嵌段共聚物的共混体系中, 当梳状/柔曲两嵌段共聚物具有氢键作用力时, 其会产生2种不同纳米尺度的多层次结构(如层板在层板内、层板在柱状内、层板在球状内)^[3,4]. 以PDP藉由氢键作用力与PS-*b*-P4VP嵌段共聚物进行共混为例. 如图2(a)所示, 两嵌段共聚物的微观相分离约10~100 nm, 而由氢键作用力形成的聚合物/两性络合物长度约2~6 nm, 形成多层次自组装超分子结构. 图2(b)与2(c)为PS-*b*-P4VP/PDP络合物的TEM影像, 分别显示层板在层板内及层板在球状内的多层次自组装结构. 而此层板结构在温度达到约65 °C时会消失, 当温度进一步增加时, 氢键结构的分率会随之减少, 在温度接近130 °C时, PDP与PS链段会变成相溶. 因此, 在相对低温时, PDP对于P4VP是一种选择溶剂, 但在相对高温时, 则会失去这样的选择性^[5].

1.2 两嵌段共聚物/均聚合物共混

如前所述, 我们可改变各链段的分子量或体积分数, 以得到不同自组装结构. 然而制备嵌段共聚物必须使用活性聚合反应(如负离子、正离子或可控活性自由基聚合), 不可避免需要价格昂贵与耗费时间的程序. 但如果以A-*b*-B两嵌段共聚物与均聚合物(A、B或C)进行共混, 即可轻易调控各链段的体积分数, 而制备出高度规则的自组装结构. Hashimoto团队首先提出, 以A-*b*-B与A或

B进行共混时, 均聚合物A或B分子量, 决定了此共混体系的自组装结构^[6], 即均聚合物A对A链段之分子量比例($\alpha = M_{h-A}/M_{b-A}$). 如图3所示, 此类系统主要会观察到3种不同型态, 包含了(1)完全宏观相分离 ($a \gg 1$); (2)“dry-brush”行为 ($a = 1$)及(3)“wet-brush”行为 ($a < 1$)^[6]. 在 $a < 1$ 时, 会形成像“wet-brush”系统似的有序-有序自组装结构转移.

有别于此A-*b*-B/A或A-*b*-B/B的共混系统, 以A-*b*-B两嵌段共聚物与均聚合物C形成氢键作用力进行共混时, 更能轻易调控其自组装结构的形成^[7-10], 并避免宏观相分离的形成. 在A-*b*-B/C这样的共混系统中, 当C与A或B链段互溶时, 我们提出了4种不同的共混系统可能.

1.2.1 不相溶的A-B两嵌段共聚物, C与B相溶、但与A不相溶

Kwei等首先提出A-*b*-B/C共混体系^[11], 其中A与B链段为不互溶的体系, 均聚合物C可藉由氢键作用力与B链段互溶, 但与A链段不互溶. 如利用PS-*b*-PVPh两嵌段共聚物与数种具有氢键受体的均聚合物(如P4VP、PEO、与PMMA)进行共混, 在PVPh链段上的OH基团与这些均聚合物形成分子间氢键作用力, 然而这些均聚合物却不与PS链段相溶. Ikkala等则利用PI-*b*-P2VP两嵌段共聚物与酚醛树脂进行共混, 因酚醛树脂可与聚(2-乙烯吡啶)(P2VP)链段产生氢键作用力而相溶,

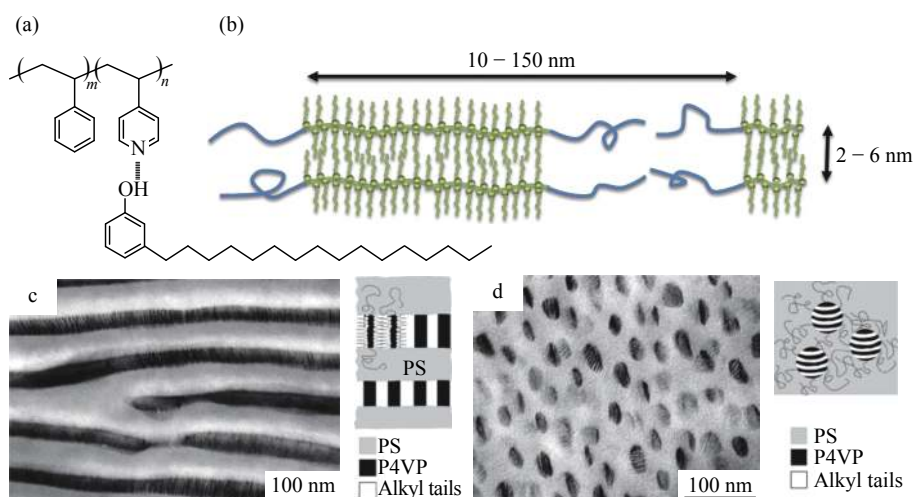


Fig. 2 (a) Intermolecular H-bonding interactions of a PS-*b*-P4VP/NDP supramolecular structure; (b) Hierarchical supramolecular structure; (c) TEM images of lamellar-within-lamellar and (d) lamellar-within-spherical PS-*b*-P4VP/NDP complexes (Reprinted with permission from Ref.[5]; Copyright (2007) Nature-Springer)

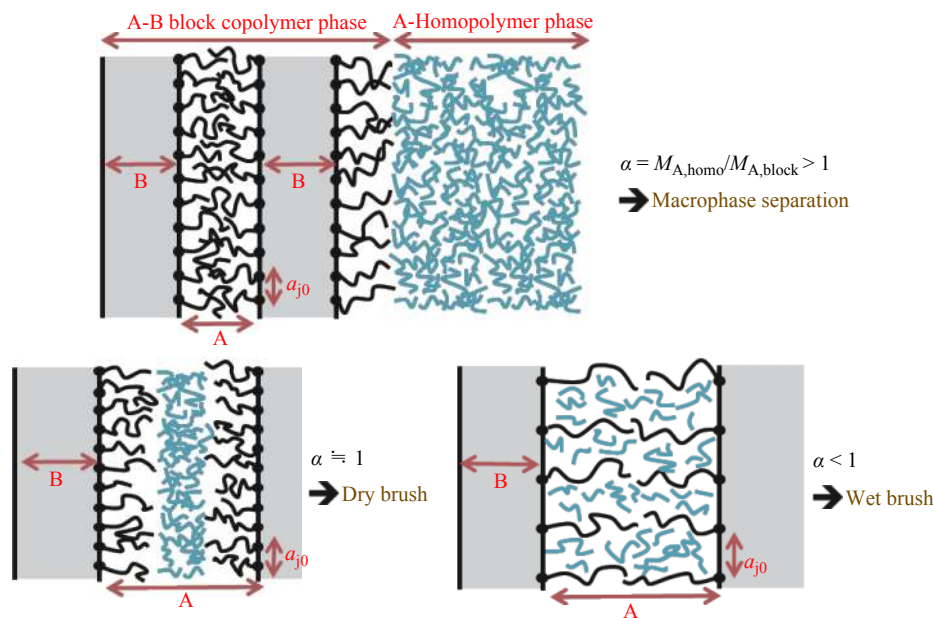


Fig. 3 Chain behavior of diblock copolymers blended with the homopolymers of different molecular weights

但与PI (polyisoprene)链段不相溶^[12]. 而Matsushita团队也利用PS-*b*-P2VP两嵌段共聚物与PVPh (poly(vinyl phenol))均聚合物进行共混, 其PVPh与P2VP链段可藉由氢键作用力而相溶, 但却与PS (polystyrene)链段不相溶, 他们发现与PVPh共混时发生微观相分离, 甚至是在PVPh高含量时, 而这样的现象并不发生在PS-*b*-P2VP与P2VP均聚合物共混时. 可发现在P2VP相对高含量时, PS-*b*-P2VP与P2VP均聚合物共混会发生宏观相分离, 而当PS-*b*-P2VP与PVPh均聚合物共混, 各组成均产生微观相分离, 主要是PVPh/P2VP区域的氢键作用力所导致^[13]. 他们亦针对PS-*b*-P2VP两嵌段共聚物与3种不同分子量的PVPh均聚合物 (如8000、 1.4×10^4 、 5.2×10^4)进行系统性的共混研究. 而此研究的PS-*b*-P2VP嵌段共聚物的P2VP链段分子量为 3.4×10^4 ^[14], 图4总结了此3种PS-*b*-P2VP/PVPh共混的TEM分析结果. 可以发现纯的PS-*b*-P2VP两嵌段共聚物呈现柱状结构, 其形态会随着PVPh的加入变为柱状、球状、层板及反转柱状结构(有序-有序的形态转移). 有趣的是, 在PS-*b*-P2VP/PVPh共混中, 可以观察到此3种不同PVPh的均聚合物均为微观相分离, 甚至是在PVPh分子量(5.2×10^4)高于P2VP链段分子量(3.4×10^4)时, 在PVPh均聚合物相对较高含量时, 亦未发生宏观相分离. 其结果不同于A-*b*-B/A的共

混行为 (如PS-*b*-P2VP/P2VP共混产生宏观相分离). 因此, 在A-*b*-B/C共混中, 氢键对于自组装结构扮演决定性的重要角色, 可抑制宏观相分离的发生. 然而, 在PS-*b*-P2VP/PVPh共混中, PS链段在相同的体积分数下, 随着PVPh均聚合物的分子量不同, 其所产生的形态亦十分的不同 (见图4). 例如, 当PS-*b*-P2VP共聚物的PS链段的体积分数为48%时, 分别与均聚合物分子量为8000与 1.4×10^4 的PVPh进行共混时, 其形成柱状结构, 但是与均聚合物分子量为 5.2×10^4 的PVPh进行共混时, 其形成层板结构, 当与低分子量PVPh均聚合物共混时, 其分子链形态与分子链段连接点间的距离受到显著的影响, 但与高分子量PVPh均聚合物进行共混时, 对于这些因素则只有微小的影响^[14]. 我们知道吉布斯自由能(Gibbs free energy)与热焓(enthalpy)和熵值(entropy)有关, 在这个研究中, PVPh均聚合物分子量的改变会影响到熵值的改变, 而非热焓, 因此在PS-*b*-P2VP/PVPh共混中, 虽然PVPh与P2VP单元间存在强氢键作用力, 但并未发生宏观相分离.

因此, 我们以2种具有不同氢键强度的氢键受体均聚合物(P4VP与PMMA), 在相近的分子量下, 分别与PS-*b*-PVPh两嵌段共聚物进行共混 (具有相同的熵, 改变不同热焓值)^[15], TEM分析结果显示, 随着P4VP均聚合物含量增加, 其为有序-

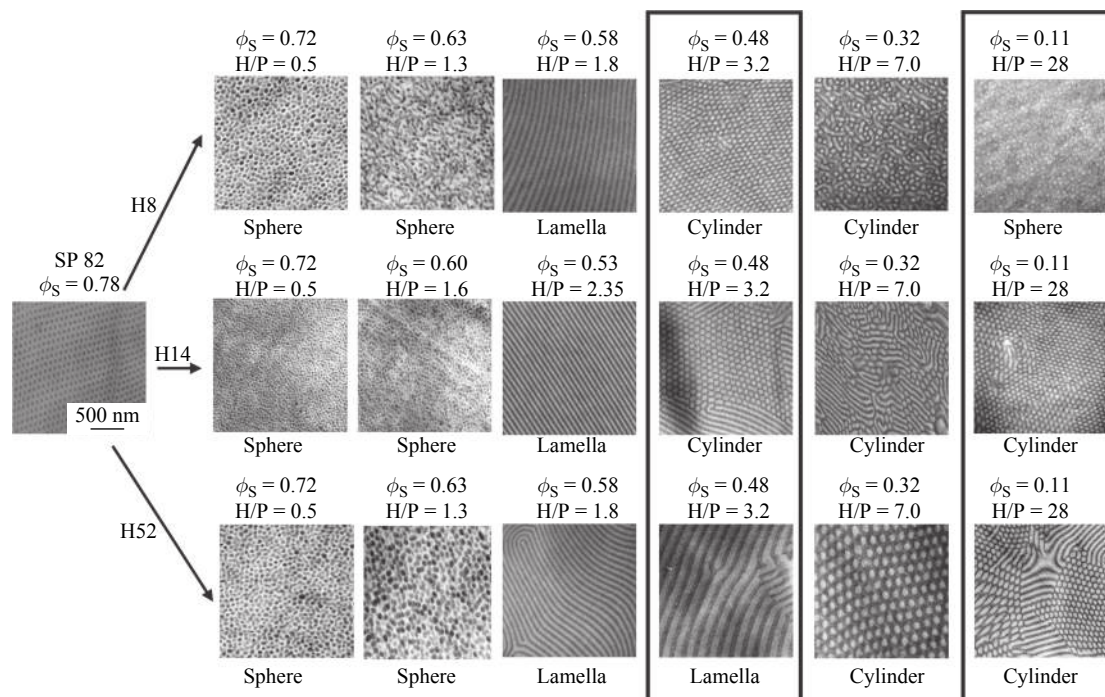


Fig. 4 TEM images of the self-assembled structures of PS-*b*-P2VP blended with PVPh homopolymers of three different molecular weights (8×10^3 , 1.4×10^4 and 5.2×10^4) and of samples forming various self-assembled structures at a constant volume fraction of the PS block segments (Reprinted with permission from Ref.[14]; Copyright (2009) American Chemical Society)

有序形态转移的“wet-brush”行为, 由层板、螺旋二十四面体、六角柱堆积, 最后到体心立方(BCC)球状的自组装结构(见图5(a)); 相对地, 在PMMA相对较低的浓度下, 则呈现未发生形态转移的“dry-brush”行为, 而在PMMA相对较高的浓度下, 则发生宏观相分离(见图5(c))^[15], 因为PVPh链段与P4VP及PMMA等均聚物的氢键作用力强度不同, 所以发生这些现象; 我们由过去的研究得知PVPh/P4VP与PVPh/PMMA的分子间氢键平衡常数(K_A)值各为1200与37.4, 而纯的PVPh自身氢键平衡常数(K_B)值则为66.8. 因此, 在A-*b*-B/C共混系统中, 氢键在其自组装超分子结构中扮演着决定性的重要角色, 而 K_A/K_B 值则能用于决定自组装结构时的参数, 当 K_A/K_B 值大于1时(如PVPh/P4VP共混), 结果为“wet-brush”行为; 若 K_A/K_B 值小于1时(如PVPh/PMMA共混), 则观察到“dry-brush”行为. Shi等使用吸引交互作用模型(attractive interaction model, AIM)针对具有氢键作用力的A-*b*-B/C共混系统进行研究, 经由理论预测, 在强氢键作用力系统下, 随着均聚合物浓度增加, 其有序-有序形态转移由层板到六角柱状堆积、到体心立方球状结构, 相对地,

在弱氢键作用力的共混系统下, 随着均聚合物浓度增加, 其形态转移则由层板结构到宏观相分离^[16], 结果显示, 在A-*b*-B/C共混系统中, 氢键作用力强度对于自组装结构的类型具有重要的影响, 虽然PVPh对于P4VP与PMMA具有显著不同的氢键作用力强度, 然而以基团贡献法(group contribution method)所计算出的溶解度参数, 它们亦具有不同的值(P4VP: $\delta = 10.85$ (cal/mL)^{1/2}; PMMA: $\delta = 9.10$ (cal/mL)^{1/2})^[17]. 因此, 如果氢键受体均聚合物具有相同的溶解度参数, 但具有不同的氢键作用力强度, 仍可用于检视自组装结构的决定性效应, 我们过去的研究发现, 当酚醛树脂分别与氢键受体均聚合物P4VP与P2VP进行共混时, 观察到其立体障碍的效应, 以基团贡献法进行溶解度参数的计算, 因为P4VP与P2VP是同素异构物, 所以它们具有相同的值, 而P2VP上的氮原子具有较大的立体障碍, 所以PVPh/P4VP的 K_A 值(1200)大于PVPh/P2VP的(598), 虽然P4VP及P2VP等链段与均聚合物及纳米粒子等共混系统被广泛的研究, 但在氢键作用力强度上, 针对立体障碍的效应却少有研究. 图5汇整了PS-*b*-PVPh分别与P4VP、P2VP及PMMA等均聚物进行共混后可能的相

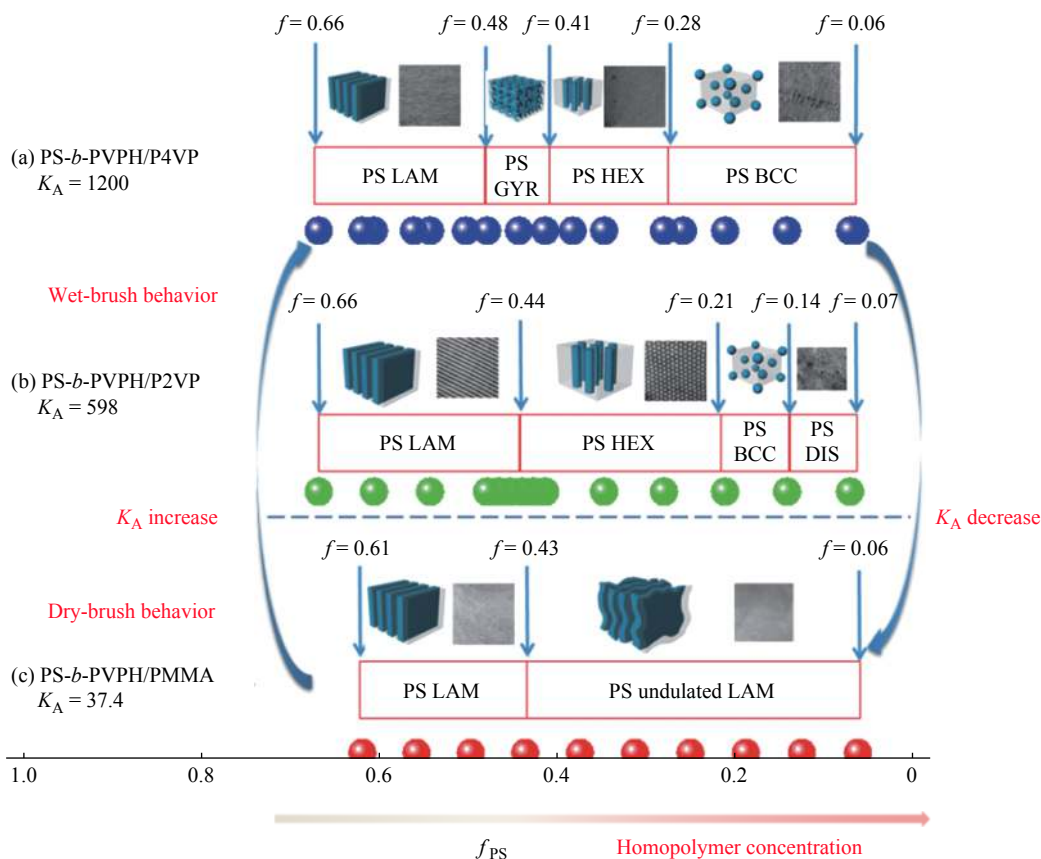


Fig. 5 Phase diagrams of (a) PS-*b*-PVPh/P4VP, (b) PS-*b*-PVPh/P2VP, and (c) PS-*b*-PVPh/PMMA blends containing various PS volume fractions

图^[18]. PS-*b*-PVPh/PMMA共混系统具有弱氢键作用力, 在PMMA均聚物低含量时, 只能形成长距有序的交错层板结构, 在PMMA高含量时, 由“dry-brush”行为形成波浪状层板或宏观相分离. 在PS-*b*-PVPh/P2VP二相共混体系中具有相对较强的氢键作用力, 观察到“wet-brush”行为的有序-有序转移, 由层板到六角柱堆积到体心立方球状结构(见图5(b)). 在PS-*b*-PVPh/P4VP的二相共混体系中具有强的氢键作用力, 可观察到“wet-brush”行为中的全序列的有序-有序形态转移, 由层板、螺旋二十四面体、六角柱堆积, 到体心立方球状结构, 当PS-*b*-PVPh与P4VP及P2VP一同进行共混时, 因其具有强氢键作用力, 藉由改变链段的体积分数, 可以观察到有序-有序形态的转移. 有趣的是, 只有在PS-*b*-PVPh/P4VP共混系统中观察到螺旋二十四面体结构. PS-*b*-PVPh分别与P4VP及P2VP共混进行比较, 当PS-*b*-PVPh/P4VP进行共混, 在P4VP相对较高浓度时, 并未形成宏观相分离, 只有在P4VP浓度为60 wt%时, 可观察到形态立即转移到体心立方球状结

构; 然而当PS-*b*-PVPh/P2VP进行共混, P2VP浓度需要达到70 wt%时, 其形态才会转移到体心立方球状结构, 当P2VP达到90 wt%时, 则会形成宏观相分离, 这些实验结果皆能在理论上得到良好的预测: 在A-*b*-B/C共混系统中, 在均聚合物相对较低的浓度时, 强的氢键作用力促使有序-有序形态转移的进行, 在均聚合物相对较高的浓度时, 可能不会发生宏观相分离的现象.

1.2.2 A-B二链段不相溶, C分别与A及B相溶

Kwei团队首先针对A-*b*-B/C共混, A与B链段不相溶, 而C均聚物与A及B均可相溶的系统进行研究(如PS-*b*-PVPh与PVME均聚合物的共混^[11]), PVME均聚物分别与PVPh及PS链段相溶, 因此, 其作用如共同溶剂, 所以在PVME浓度50 wt%时, 其会形成单一相溶相. 相对地, 在PS/PVPh/PVME的三相共混系统中, PVME均聚合物的浓度需达到80 wt%以上时, 才会形成单一相溶相, 这个结果意味着由PS与PVPh链段间共价键连结所形成的短距吸引作用力, 能抑制相分离的行为^[11].

Guo团队亦针对类似的A-*b*-B/C共混, 其B/C单元间的氢键作用力大于A/C单元间(ΔK effect)的系统进行研究, 他们针对PCL-*b*-P2VP分别与PVPh、phenoxy、PAA等均聚合物的共混系统进行研究^[19-21], 这些氢键给体均聚合物分别与PCL与P2VP等链段相溶, 但他们与P2VP链段的氢键作用力强于与PCL链段的, 这种竞争性氢键作用力可诱导各种的自组装结构. 例如, 在PCL-*b*-P2VP/PVPh共混系统中, 随着PVPh浓度增加, 其呈现的形态转移由球状到蠕虫链状, 再到均相无序结构. 然而在这些共混系统的例子中, 只有一种两嵌段共聚物的组成, 其全部的相图与氢键作用力的竞争未被提出^[20]. 因此我们首先合成一系列PCL-*b*-P4VP两嵌段共聚物, 然后再与PVPh均聚合物进行共混^[22]. 如之前研究所示, PVPh/

P4VP共混的氢键作用力($K_A = 1200$)明显大于PVPh/PCL共混体系的($K_A = 90$).

PCL-*b*-P4VP/PVPh共混系统的TEM分析结果如图6所示, 纯的PCL₁₇₅-*b*-P4VP₈₄ (图6(a))与纯的PCL₁₇₅-*b*-P4VP₁₁₈ (图6(b))等两嵌段共聚物均为层板结构. 然而, 纯的PCL₈₈-*b*-P4VP₁₄₆ (图6(c))显示在P4VP的基材中, 具有长距有序的PCL六角柱堆积结构. 当PCL₁₇₅-*b*-P4VP₈₄/PVPh与PCL₁₇₅-*b*-P4VP₁₁₈/PVPh的比例为80/20时, 其结构由层板转移到六角柱堆积结构(其分别如图6(d)与6(e)所示). 当PCL₈₈-*b*-P4VP₁₄₆/PVPh = 80/20时, 我们也观察到长距有序体心立方球状结构 (图6(f)), 将PVPh浓度更近一步增加至大于40 wt%时, PVPh会分别与P4VP及PCL链段形成氢键, 其诱导产生蠕虫链形态(图6(g) ~ 6(i)), 经由DSC与SAXS分

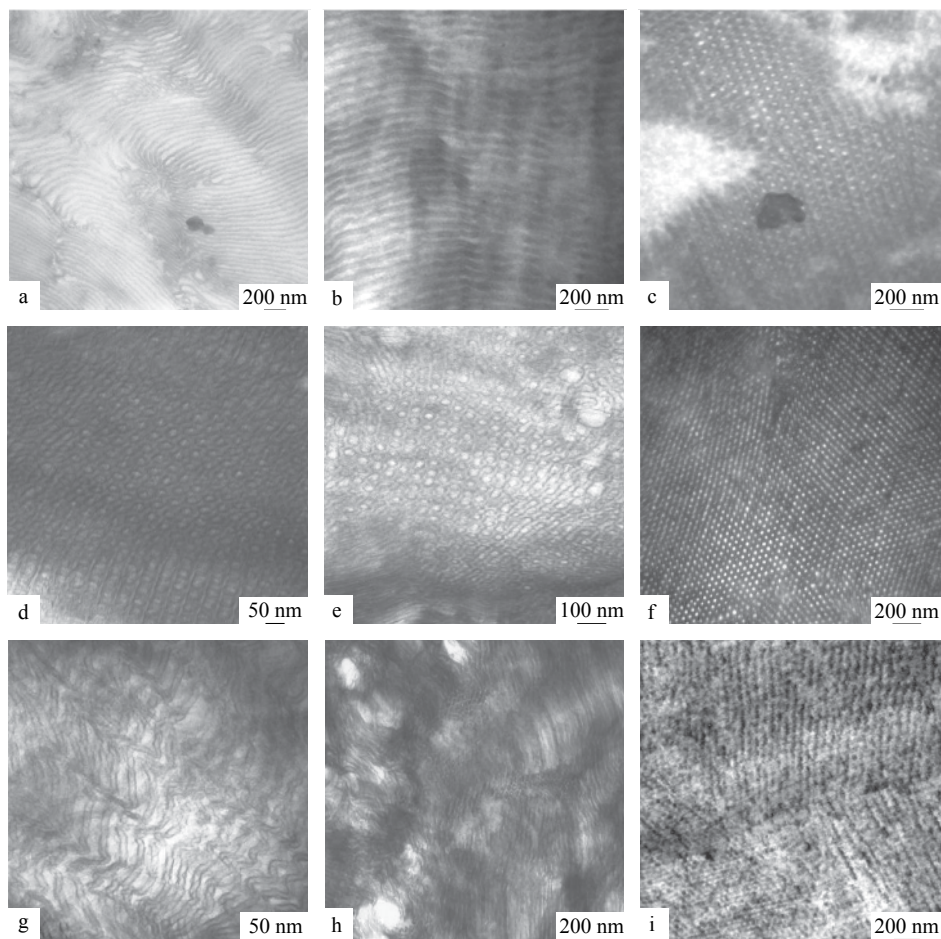


Fig. 6 TEM images (stained with RuO₄) of (a) pure PCL₁₇₅-*b*-P4VP₈₄, (b) pure PCL₁₇₅-*b*-P4VP₁₁₈, (c) pure PCL₈₈-*b*-P4VP₁₄₆, (d) PCL₁₇₅-*b*-P4VP₈₄/PVPh = 80/20, (e) PCL₁₇₅-*b*-P4VP₁₁₈/PVPh = 80/20, (f) PCL₈₈-*b*-P4VP₁₄₆/PVPh = 80/20, (g) PCL₁₇₅-*b*-P4VP₈₄/PVPh = 60/40, (h) PCL₁₇₅-*b*-P4VP₁₁₈/PVPh = 60/40, and (i) PCL₈₈-*b*-P4VP₁₄₆/PVPh = 60/40 blends

析结果发现, 当PVPh均聚物浓度高于60 wt%时, 其可能扮演一种共同溶剂的角色, 而形成一种无序结构^[22].

关于类似的体系, 目前另有PEO-*b*-PCL/PVPh、PEO-*b*-PCL/phenolic、P2VP-*b*-PMMA/phenoxy、与P2VP-*b*-PMMA/PVPh等^[23-26]. 此外, Guo团队针对A-*b*-B/C共混系统, 此竞争性的氢键决定自组装结构与引发形态转移整理如图7^[26], 当 K_A 值等于 K_C 值时, 能观察到完全相溶且无序的结构; 相对地, 当 K_A 值大于 K_C 值时, 在均聚物相对较低浓度时, 能观察到有序的自组装结构(如球状或柱状结构), 但在均聚物相对较高浓度时, 会变成无序结构; 当 K_A 值远远大于 K_C 值时, 在均聚物相对较低浓度时, 能观察到全角态转移, 在均聚物相对较高浓度下, 均聚物C在系统中如同A与B链段的共同溶剂, 所以他

们亦观察到无序结构.

1.2.3 A与B链段相溶; 而C链段亦分别与A及B相溶

在A-*b*-B/C共混体系中, 对A/B、A/C与B/C等二元共混体系个别相溶, 但各二相体系具有不同 K_A 值的体系进行讨论. 基本上, 相溶的二元共混体系会导致一个不规则或无序结构的形成. 因此, 这表示藉由氢键的调控以形成规则有序的自组装结构, 仍是一项极大的挑战. 在一个三元共混系统中, 其所有二元共混分别呈现相溶时, 因为 ΔK 效应, 其可能形成一个封闭环状不相溶相的相图, 然而, 这个三元共混系统所呈现的只有不规则或无序宏观相分离——很难观察到规则有序的自组装结构. 因此, 以一个相溶的两嵌段共聚物与第3个均聚物进行共混, 其可能以纳米尺度被局限在微观相分离, 这仍是一个有趣的现

System A- <i>b</i> -B/C	Association constants	Morphology at different concentrations of homopolymer (°C)				
		10 wt% – 30 wt%	30 wt% – 60 wt%	70 wt% – 80 wt%	90 wt%	Above 90 wt%
P2VP- <i>b</i> - PEO/PVPh complex	$K_A \geq K_C$					
P2VP- <i>b</i> - PCL/PVPh P4VP- <i>b</i> - PCL/PVPh complex	$K_A > K_C$					
PEO- <i>b</i> - PCL/PVPh blend	$K_A > K_C$					
P2VB- <i>b</i> - PMMA/PVPh complex	$K_A \gg K_C$					
P2VP- <i>b</i> -PCL/ Phenoxy blend	$K_A \gg K_C$					
P2VP- <i>b</i> -PMMA/ Phenoxy blend	$K_A \gg \gg K_C$					

Fig. 7 Self-assembled morphologies of various A-*b*-B/C blends where A and B are immiscible and C is miscible with both A and B. (Reprinted with permission from Ref.[26]; Copyright (2009) AIP Publishing LLC)

象. 首先我们提出以PMMA-*b*-PVP/PVPh共混系统^[27], PMMA与PVP链段相溶, 而PVPh均聚物藉由氢键分别与PMMA和PVP链段相溶, 而PVPh/PVP共混的氢键作用力($K_A = 6000$)大于PVPh/PMMA共混($K_A = 37$)的. TEM影像显示均相的PVPh/PVP基材呈现相分离的形态, 并将PMMA以胶束结构的形式排除在外, 我们发现在这个A-*b*-B/C共混系统的可能的自组装结构中, 当PVPh浓度在20 wt% ~ 60 wt%时, 在相溶中形成微观相分离, 当PVPh在较高浓度时(> 60 wt%), 因为PVPh同时分别与PVP与PMMA链段进行交互作用而形成无序的结构^[27].

此外, 我们改变A-*b*-B/C系统的顺序, 进行PVPh-*b*-PMMA/PVP共混系统的研究^[28]. 同样地, 所有的二元共混分别呈现相溶, 但具有不同的交互作用参数或 K_A 值. 从DSC分析研究PVPh-*b*-PMMA/PVP共混系统的相图, 观察到一个环状封闭不相溶的微观相分离区域, 在PVP较低浓度时, PVPh与PMMA链段藉由氢键作用力形成相溶的相, 在PVP较高浓度时, PVP与PMMA链段仍可藉由偶极-偶极作用力形成稳定的相溶相, 因此, 环状封闭不相溶区域, 其与PVPh与PVP浓度间的平衡, 具有强烈的相关性^[28].

基于实验的观察, 当PVP与PVPh-*b*-PMMA两嵌段共聚物进行共混, 其浓度在20 wt% ~

60 wt%时 (PMMA约为27 wt% ~ 56 wt%), 其由相溶移转为不相溶系统, 因为PVP对于此两嵌段共聚物链段具有显著不同的氢键强度, 所以在这些临界组成会形成特殊的自组装结构. 图8汇整在各种不同PMMA体积分数下, PVPh-*b*-PMMA/PVP共混系统的自组装结构. 当PMMA浓度低于27 wt%或高于56 wt%时, 结果只有单一 T_g 行为, 表示其为无序相溶结构, 然而当PMMA浓度在27 wt% ~ 56 wt%间, 观察到2个 T_g , 表示在PMMA微区域的微观相分离形成有序结构: 球状胶束(27 wt%), 短距有序柱状结构(42 wt% ~ 48 wt%), 及长距有序的层板结构(56 wt%), 因此, 相溶的两嵌段共聚物, 藉其氢键作用力强度, 可实验性地形成自组装结构. 这类的A-*b*-B/C共混系统, 也已经可利用理论上的研究获得证明, 虽然所有的二元共混分别呈现相溶, 然而因A/B与A/C等共混在氢键强度上具有显著的差异, 使用自洽场理论 (self-consistent field theory) 进行研究时, 发现其环状封闭不相溶区域. 此外, 共混系统在环状封闭区域内形成不同种类的自组装有序结构^[29], 随着均聚物浓度在共混系统中增加, 其有序-有序形态转移的进行, 是由球状、柱状、到层板再得到反转结构. 然而, 在这样的实验设定下增加PMMA浓度, 我们并未发现这样的反转的自组装结构.

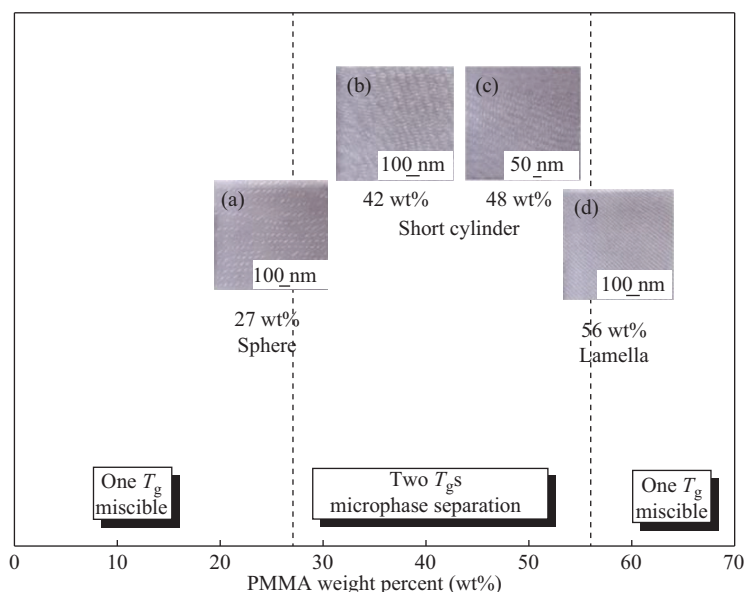


Fig. 8 Phase diagram of the self-assembled structures of PVPh-*b*-PMMA/PVP blends formed at various PMMA weight percentages

1.2.4 两嵌段共聚物的A与B链段相容, C与B链段相容但不与A链段相容

最后所要讨论的是在A-*b*-B/C共混系统中, 其A/B与B/C等二元共混是相容的, 但A/C二元共混是不相容的, 而B/C共混的氢键强度大于A/B共混的. 针对这个共混系统, 我们制备各种不同的相容PCL-*b*-PVPh两嵌段共聚物, 而后与PVP均聚物共混进行研究, 在此, 因为PVPh/PVP共混($K_A = 6000$)的氢键强度大于PVPh/PCL共混($K_A = 90$), 所以在PCL微区域会有微观相分离的现象^[30].

图9(A)为PCL-*b*-PVPh/PVP共混的SAXS数据, 纯的两嵌段共聚物并未观察到明显的散射

峰, 而随着PVP浓度增加, 被排出的PCL微区域倾向形成长程有序的自组装结构, 导致在相对较小角度出现散射峰. 当PCL-*b*-PVPh/PVP = 50/50时, 观察到显著陡峭的第一峰, 峰值比例为1:2:3, 其为长距有序的层板结构, 这个长周期(42.8 nm)的层板结构, 与TEM分析所观察到的层板微结构相符合(图9(B)). 进一步增加PVP的浓度, 其层板结构将转移到六角柱堆积结构, 其峰值比例为 $1:\sqrt{3}:2$ (图9(a)~9(e)), 当使用TEM时亦观察到类似的结构(图9(C)), 图9(D)汇总PCL-*b*-PVPh/PVP共混体系中的自组装结构类型^[30].

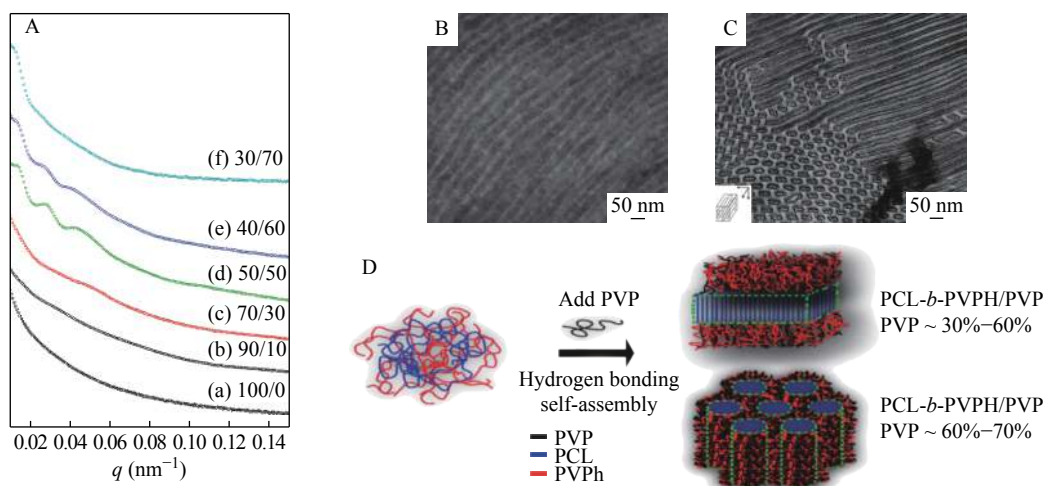


Fig. 9 (A) SAXS patterns of PCL₁₇₅-*b*-PVPh₃₇₅/PVP₅₈₀; (B) TEM images (stained with RuO₄) of PCL₁₇₅-*b*-PVPh₈₃/PVP₁₁₀ = 50/50 and (C) PCL₁₇₅-*b*-PVPh₈₃/PVP₁₁₀ = 30/70; (D) Possible self-assembled structures of PCL-*b*-PVPh/PVP blends

1.3 两嵌段共聚物的混合

两嵌段共聚物通常只形成少数类型的自组装结构. 例如, 当2个两嵌段共聚物组成体积分数相近达到一个狭窄的范围内才形成层板结构. Kim等提出PS-*b*-PVPh与PS-*b*-P2VP或PS-*b*-P4VP共混的相行为, 称为A-*b*-B与A-*b*-C共混, 其B与C链段形成分子间强氢键作用力(在PVPh/P4VP或PVPh/P2VP微区域)^[31, 32]. 有趣的是, 极度不对称的PS-*b*-PVPh与极度不对称PS-*b*-P4VP或PS-*b*-P2VP进行共混, 而导致PS的体积分数极度不对称($f_{PS} = ca. 0.8$), 虽然个别的两嵌段共聚物会形成体心立方球状结构, 但共混后它们会转移到极度不对称的层板结构(如图10), 这样的现象在两嵌段共聚物传统的自组装结构中并未发现^[31]; 相较于与PS-*b*-P2VP共混, 与较强的PS-*b*-P4VP共混会形

成相对较高不对称的层板区域^[32], 如此极度不对称的纳米尺度线性样版, 与那些使用由大而小电子束微影术所制备的纳米尺度样版相似.

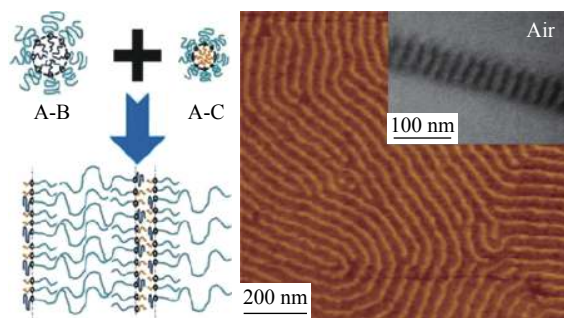


Fig. 10 Possible structure of asymmetric PS-*b*-PVPh (A-B) and PS-*b*-P4VP (A-C) diblock copolymer mixture where the PVPh/P4VP (B/C) domain features H-bonding, with corresponding self-assembled structures based on AFM and TEM imaging (Reprinted with permission from Ref.[31]; Copyright (2013) American Chemical Society)

另外, 近几年来ABC三嵌段共聚物受到大量的关注, 虽然它们藉由自组装能形成各种不同的多层次结构 (hierarchical structure) (如三相层板与核/壳柱状结构), 但是ABC三嵌段共聚物的制备更为复杂与困难, 因此, 以具有氢键能力的AB与CD等两嵌段共聚物进行共混, 制备这样的自组装结构, 是相对比较简单的方法(图11(a))^[33, 34]. Abezt团队第一个提出以具有不同皂化(saponification)程度的*PtBMA*链段, 其PS-*b*-PB-*b*-*PtBMA* (SBT)三嵌段共聚物, 与PS-*b*-P2VP及P2VP-*b*-PCHMA等两嵌段共聚物进行共混的研究^[35], 改变氢键受体SBT三嵌段共聚物的含量, 与PS-*b*-P2VP及P2VP-*b*-PCHMA等两嵌段共聚物进行共混, 会形成不同的阶层性自组装结构^[35]. 我们亦针对PS-*b*-PVPh, 与P4VP-*b*-PMMA及P4VP-*b*-PCL等两嵌段共聚物共混进行研究^[33, 34]. 图11(b) ~ 11(d)为PS-*b*-PVPh/P4VP-*b*-PMMA与PS-*b*-PVPh/P4VP-*b*-PCL等两嵌段共聚物共混的TEM分析结果, 当嵌段共聚物链段与共混组成物在各种不同体积分数下, 会形成各种阶层性自组装结构——由三相层板到核/壳柱状结构到柱状在层板内的结构^[33, 34].

Matsushita等进行PS-*b*-PVPh与PI-*b*-P2VP共混系统的研究^[36], 在PVPh/P2VP区域因强氢键作用力形成相溶的区域, 以建立三层的自组装阶层性结构(图12), 其观察到2种不同类型的阶层性自组装结构, 第1种是在SH55/IP55 = 50/50时, 所得

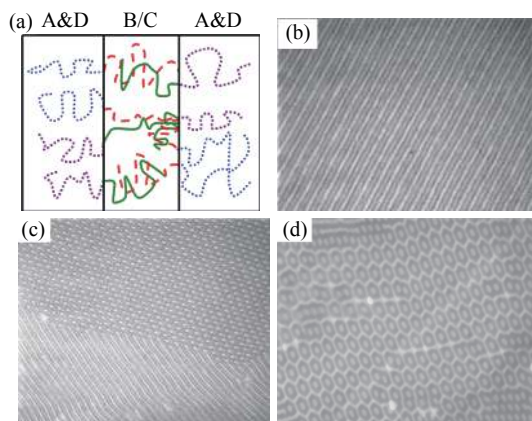


Fig. 11 (a) Schematic representation of an A-*b*-B/C-*b*-D diblock copolymer mixture functioning as a pseudo ABC triblock copolymer and TEM images of PMMA-*b*-P4VP/PS-*b*-PVPh diblock copolymer mixtures: (a) 50/50, (b) 60/40 and (c) 70/30 blends

到的一种特别的层板内有层板的结构(图12(a) ~ 12(c)), 其中PVPh/P4VP相溶相形成交错层板结构, 而PS与PI链段交错排列在其第2种层板结构内^[36]; 而另一种则在SH91/IP91 = 50/50时, 这种特殊的层板结构是在PS与PI的层板间, 由相溶的PVPh/P4VP相形成独立的球状结构(图12(d) ~ 12(f))^[35].

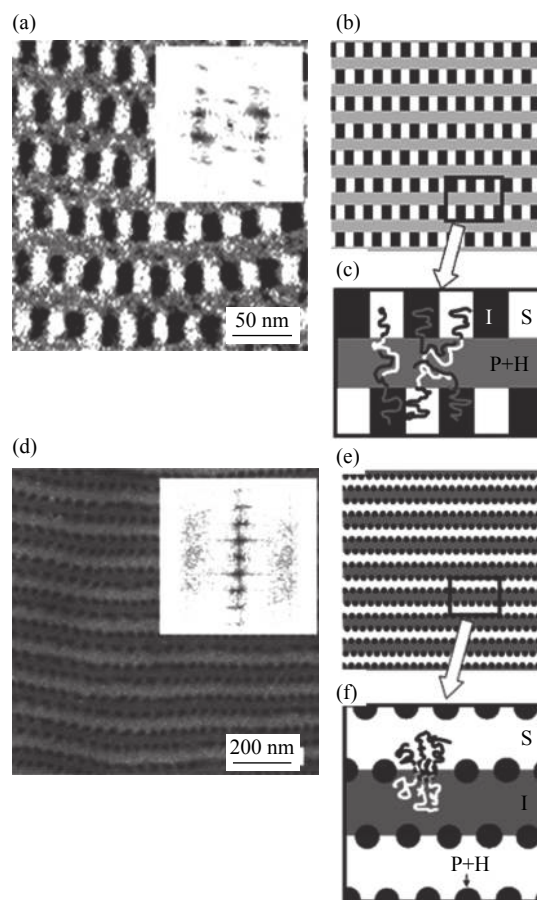


Fig. 12 TEM image of a blend of (a) PS₅₀-*b*-PVPh₅₀/P4VP₅₀-*b*-PI₅₀ (50/50) and (d) PS₉₀-*b*-PVPh₁₀/P4VP₁₀-*b*-PI₉₀ (50/50); (b, e) Schematic representations of the microdomain arrangements; (c, f) Possible self-assembled structure of the blends (Reprinted with permission from Ref.[36]; Copyright (2005) American Chemical Society)

他们亦针对PS-*b*-PVPh两嵌段共聚物与P2VP-*b*-PI-*b*-P2VP (ABA)三嵌段共聚物共混进行研究, 藉由强氢键形成相溶的PVPh/P2VP区域, 以此AB两嵌段共聚物改变ABA三嵌段共聚物的形态, 藉以将先前的研究进行延伸. 例如, 在SH91/PIP91 = 1/1共混时所发现的自组装阶层性结构, 称之为(3³, 4²) Archimedean tiling pattern (图13(a)和13(b))^[37]; 然而, 在SH91/PIP91 = 2/1共

混时, 则发现(3.4.6.4) Archimedean tiling pattern (图13(c)和13(d))^[37]. 在多数规则的2D tiling形式中, 包含有11种不同的Archimedean tiling pattern, 通常他们只被发现在ABC星状聚合物中(如PI-*b*-PS-*b*-P2VP星状聚合物)^[38]. 因此, 藉由氢键作用力稳定嵌段共聚物的共混, 其具有形成阶层性二维纳米结构的可能性. 近来, 他们也使用PI-*b*-PS-*b*-P2VP星状聚合物与PVPh-*b*-PMMA两嵌段聚合物进行共混, 在PVPh/P2VP区域发现其分子间的氢键作用力(图14), 发现[4.8.8] Archimedean tiling pattern与新的tiling pattern^[39].

Tang等提出以PEO-*b*-(PS-*r*-PVPh)与(PS-*r*-P4VP)-*b*-PMMA等嵌段共聚物进行共混, 在PVPh/P4VP相溶相中存在强氢键作用力, 形成阶层性自组装结构, 从而对PVPh与P4VP链段的超分子结构调控, 他们观察到临界长程有序的柱状区域^[40].

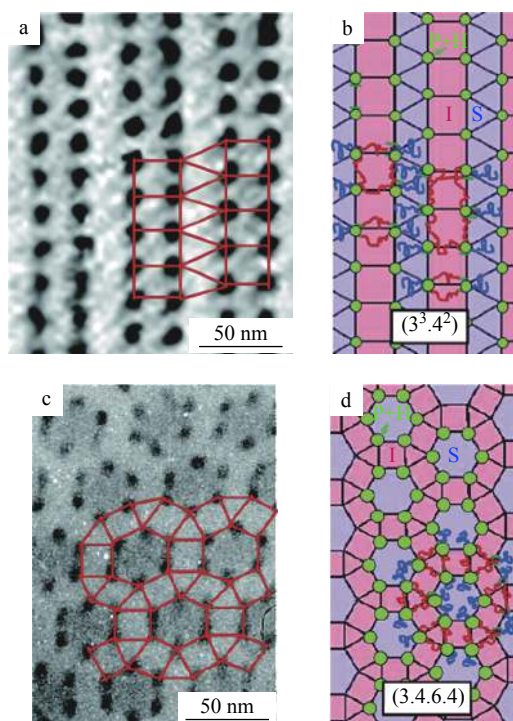


Fig. 13 TEM images of (a) a blend of PS₉₀-*b*-PVPh₁₀/PI₉₀-*b*-P4VP₁₀-*b*-PI₉₀ (1/1) and (b) PS₉₀-*b*-PVPh₁₀/PI₉₀-*b*-P4VP₁₀-*b*-PI₉₀ (2/1) (auxiliary red lines are partly drawn to clarify the manner of domain packing.); (c, d) Schematic representations of the self-assembled microdomains, representing the (3³.4²) and (3.4.6.4) Archimedean tiling pattern for the corresponding blend observed in (a) and (b), respectively (Reprinted with permission from Ref.[37]; Copyright (2006) American Chemical Society).

此外, 降解PMMA链段而后蚀刻, 致使在方阵中保持长程有序的纳米尺度, 这样的技术可运用在微影术系统、集成电路制造及纳米科技中.

2 嵌段共聚物共混液态自组装

嵌段共聚物与低分子量界面活性剂的功能相似, 当两嵌段共聚物溶解在其某一链段的共同溶剂时, 而对另一链段则为不良溶剂, 随着界面活性剂浓度的改变, 嵌段共聚物的分子链将自组装形成不同形态的胶束结构. 例如, Eisenberg团队首先提出由两嵌段共聚物所形成的一些胶束结构经典形态, 包含球状、杆状(蠕虫链状)、囊泡状甚至是大型复合式胶束. 此外, 他们亦提出其他的一些具特殊形态的胶束结构(见图15)^[41].

嵌段共聚物的组成会影响胶束的形成或聚集的形状, 这些两嵌段共聚物胶束呈现热力学上的稳定结构, 可应用在药物输送、化妆品、污染控制与分离程序等. 影响胶束自由能主要的3个参数包含了成核链段拉伸强度、冠状间的交互作用、溶剂与胶束核心间的界面自由能. 平衡聚集形态可藉由此3个参数的交互作用进行控制, 改变这些参数会扰乱这3个作用力的平衡, 造成形态的转移. 有许多因素会影响这3个作用力, 包含嵌段共聚物的体积分数与起始浓度、共同溶剂的特性、溶剂的选用、温度及任何使用的添加剂的种类与用量(如酸、碱及盐类). 原则上, 改变这3个参数中任意一个, 即可对其形态进行调控^[41].

2.1 嵌段共聚物与低分子量化合物的共混

以氢键作用力进行聚合物间的络合作用形成胶束化, 结果会造成聚合物的溶解度改变与聚合物间络合物的形成, 然而, 由两嵌段共聚物在溶液中所形成的自组装结构, 会随着低分子量化合物共混的浓度不同而变化. 江明等以PS-*b*-P4VP与各种线性的脂肪酸(aliphatic acids)在氯仿溶剂中进行共混, 研究其络合作用, 当与formic acid (FA)进行共混时, 观察到自组装的囊泡状结构, 其在2个PS冠状层间, P4VP/FA络合物在中间形成固体层^[42]. 朱锦涛等提出在P4VP-*b*-PS-*b*-P4VP的ABA三嵌段共聚物的稀薄溶液中与PDP进行络合作用, 氢键会诱导形态的转移, 其可能是因PDP的头端基团与三嵌段共聚物形成氢键, 以及PDP

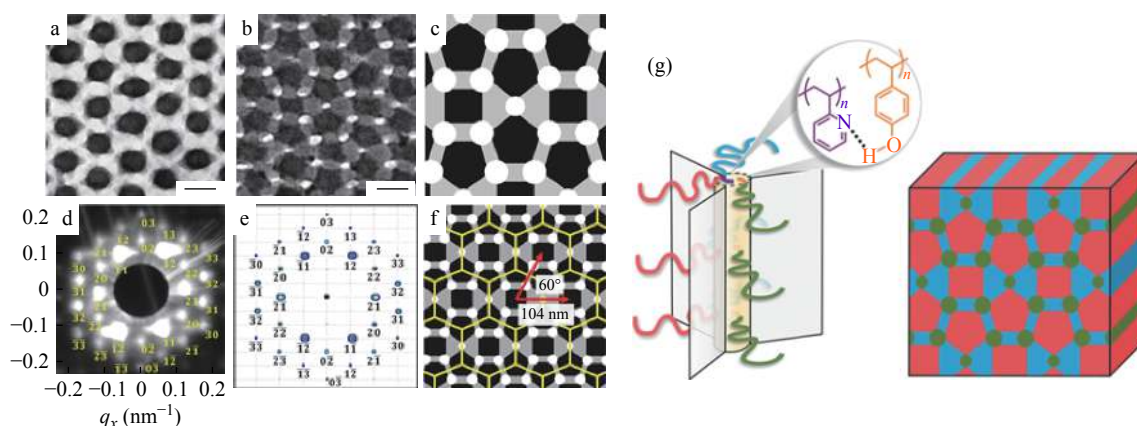


Fig. 14 TEM images of the porous film of PI-*b*-PS-*b*-P2VP/PVPh-*b*-PMMA block copolymer mixture stained with (a) OsO₄/I₂ and (b) OsO₄, (c) schematic representation of domain orientation, (d) μ-SAXS pattern of PI-*b*-PS-*b*-P2VP/PVPh-*b*-PMMA block copolymer mixture and (e) FFT pattern in (d), and (f) wide view schematic illustration with yellow lines which give unit lattices, and (g) schematic illustration of PI-*b*-PS-*b*-P2VP star polymer blending with PVPh-*b*-PMMA diblock copolymer and their Archimedean tiling pattern. (Reprinted with permission from Ref.[39]; Copyright (2017) American Chemical Society)

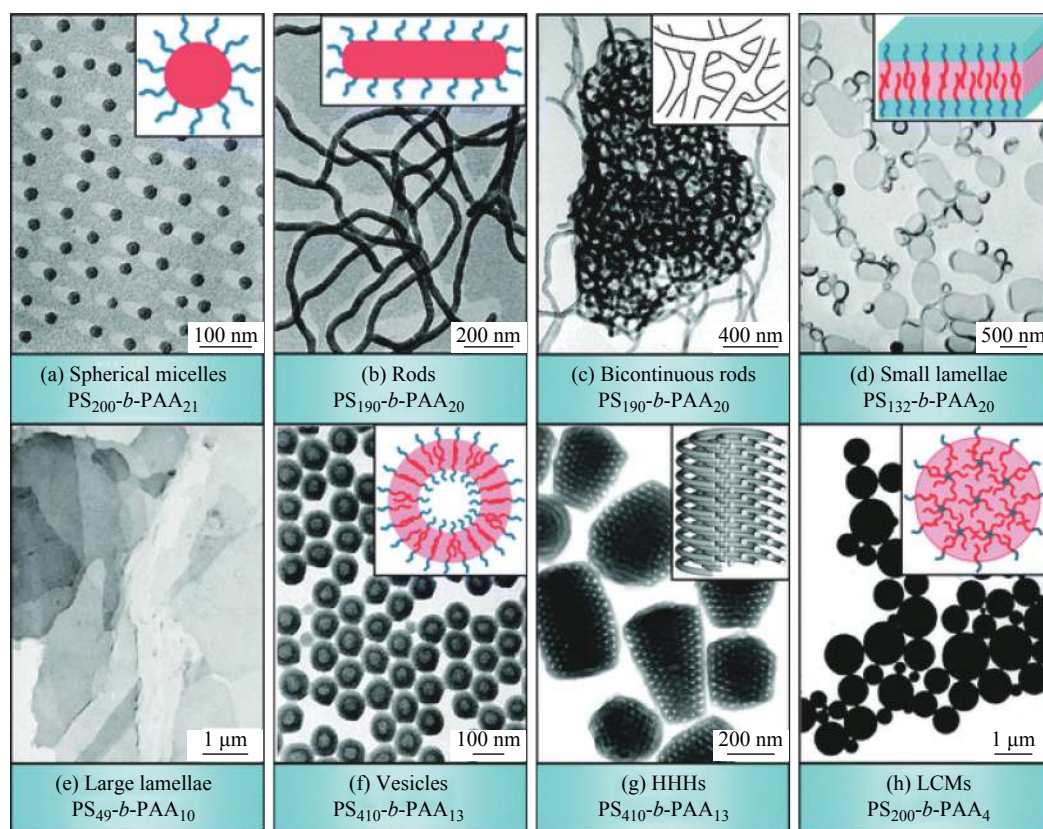


Fig. 15 TEM images and corresponding schematic representations of various morphologies formed from amphiphilic PS_{*m*}-*b*-PAA_{*n*} copolymers (Reprinted with permission from Ref.[41]; Copyright (2012) The Royal Society of Chemistry)

的烷基侧链间的疏水交互作用, 对P4VP-*b*-PS-*b*-P4VP/PDP络合物形成的自组装结构造成影响^[43].

我们利用低分子量的octyl gallate (OG)与PS-*b*-P4VP两嵌段共聚物在3种共同溶剂(氯仿、四氢呋喃(THF)及二甲基甲酰胺(DMF))中进行共混,

会发生各种自组装胶束化行为(图16(a))^[44], 在共同溶剂中的溶解度会影响到P4VP/OG络合相的氢键强度, 因而影响其自组装胶束化结构. 图16(b)汇整PS-*b*-P4VP/OG络合物在这3种共同溶剂中, 各种自组装结构可能的形成机制, 当OG加入到

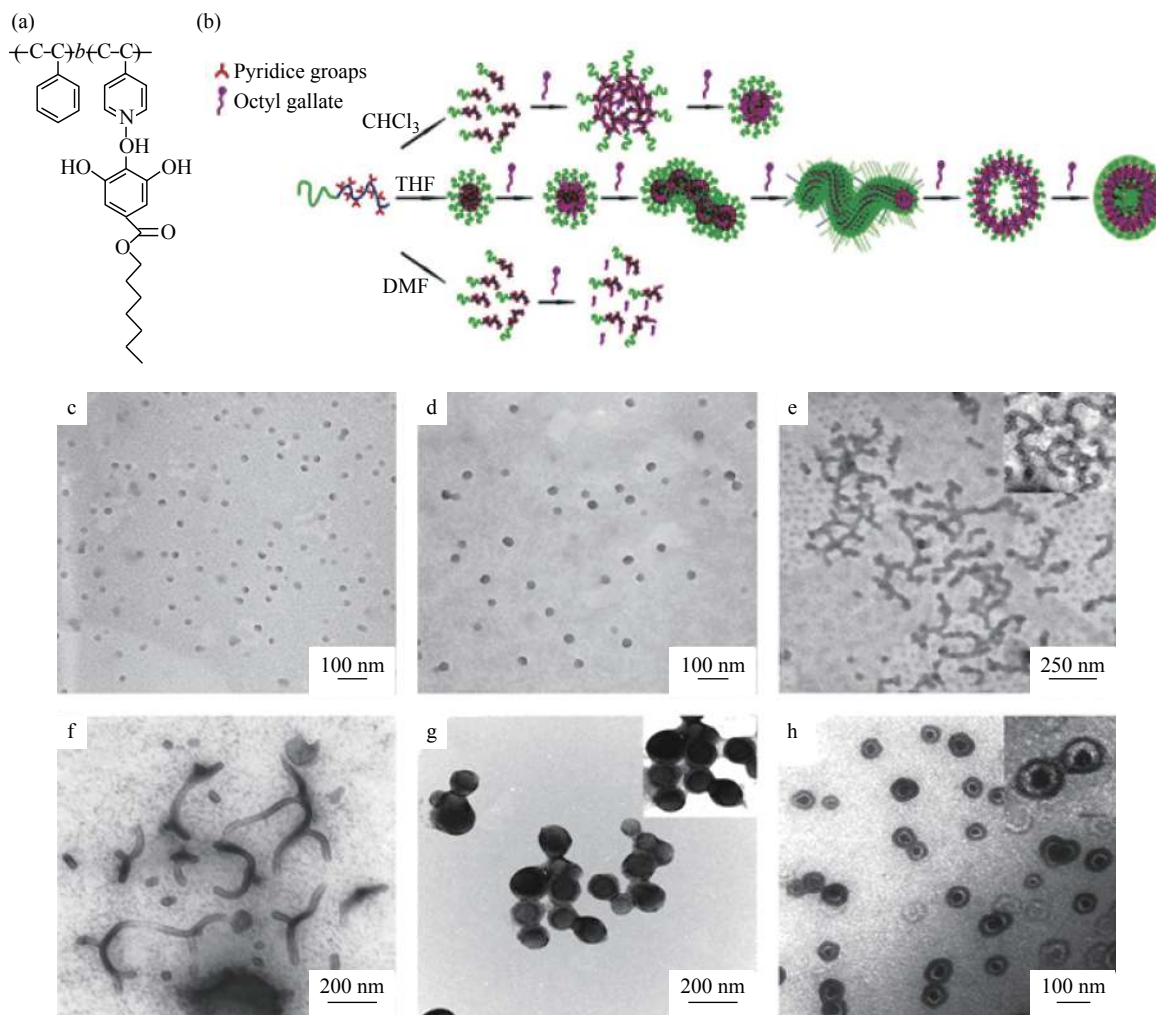


Fig. 16 (a) Schematic representation of H-bonding in PS-*b*-P4VP/OG blends; (b) Proposed aggregate behavior of PS-*b*-P4VP/OG blends prepared from various common solvents at various molar ratios; (c – h) TEM images of the morphologies of PS-*b*-P4VP/OG blends in THF: (c) pure PS-*b*-P4VP, (d) 50/1, (e) 20/1, (f) 10/1, (g) 5/1 and (h) 1/1

氯仿溶剂中, 可形成有明确定义的球状自组装纳米结构, TEM分析结果显示, 随着OG浓度在THF溶剂中增加, 其自由能随之下落, 形态转移由球状到珠链状柱体到蠕虫状柱体到囊胞状到核/壳/冠状结构(图16(c)~16(h))^[44]; 随着OG浓度在DMF溶剂中增加, 因为其氢键作用力相对较弱, 所以可能无法观察到由单聚体至胶束的转移(unimer-to-micelle transition), 因此, 可以藉由改变共同溶剂在PS-*b*-P4VP/OG的浓度, 进行络合物诱导自组装形态的控制。

2.2 嵌段共聚物/均聚合物共混

当嵌段共聚物/均聚合物进行共混, 藉由氢键作用力可能形成聚合物间的络合物, 其可促进在溶液中的共同聚集. 媒介物溶剂在络合物形成中扮演重要的角色, 例如, PVPPh/P4VP在甲醇或乙

醇中进行共混会形成络合物, 但在DMF溶剂中并未形成沉淀或聚集物, 这些溶剂也参与氢键交互作用, 并与DMF溶剂共同竞争PVPPh的OH基团. 因此, 具氢键作用力聚合物的超分子结构, 常在非极性溶剂中进行自组装的研究(如甲苯及氯仿). 例如, 江明提出在甲苯中进行PS-*co*-PVPPh与PEMA共混时, 因甲苯对氢键呈现惰性, 所以其会自发性地形成络合物^[45], 因为聚合物间络合物的形态不同, 这些聚合物个别的形态不同, 所以当聚合物间络合物聚集时, 其可能形成不同的自组装结构。

李子臣提出以两嵌段共聚物PEO-*b*-PB与PAA在溶剂THF及*n*-dodecane中进行共混, 藉由调控氢键的络合能力, 针对囊胞形成进行研究, 因PAA/PEO区域的氢键作用力而形成自组装胶束

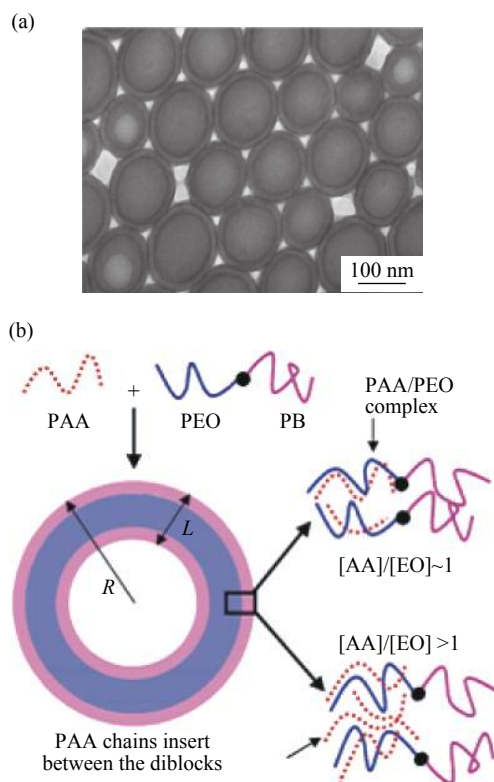


Fig. 17 (a) TEM image (OsO₄-stained) and (b) schematic representation of a bilayer structure of a PEO-*b*-PB/PAA blend (Reprinted with permission from Ref.[46]; Copyright (2006) American Chemical Society).

(图17)^[46]. 史林启提出以两嵌段共聚物PEO-*b*-PAA与均聚合物P4VP在乙醇中进行共混, 研究其共同胶束化(co-micellization), 因为PAA/P4VP络合物的氢键作用力较PAA/PEO强, 结果形成球状胶束结构, 其核为PAA/P4VP络合物, 其冠状环则由PEO链段形成^[47]. 还有以PS-*b*-PMAA与P2VP在dioxane/H₂O等溶剂中共混, 证实PMAA/P2VP聚合物间络合物的强氢键作用力, 有助于其络合作用形成核/壳胶束^[48]. 另外, 以两嵌段共聚物PCL-*b*-PMAA与均聚合物PEO在水溶液中进行共混, 针对pH值诱导可逆式络合物进行研究, PEO与PMMA链段藉由pH媒介物调控氢键作用力, 可形成长距互联的胶束^[49]. 另外亦可利用PS-*b*-P4VP与PAA在有机溶剂中进行共混, 因PAA与P4VP间具有氢键作用力, 所以形成不溶的络合物成为胶束的核, 而PS则形成冠环环绕在其周围; 藉由增加H₂O浓度控制pH值, 则会造成初始络合物形成其他类型的聚集^[50].

2.3 嵌段共聚物的混合

假如嵌段共聚物A-*b*-B与C-*b*-D的共混, 而

B/C间存在氢键作用力, 可能会形成聚合物间络合物胶束结构. 这些自组装结构可归纳成3种常规类型: (1)核/壳球状胶束, 具有不溶络合物的核与可溶的冠环; (2)核/壳/冠环(CSC或洋葱状)胶束, 具有不溶的核(A), 聚合物间络合物的壳(B/C), 及可溶的冠环(D); (3)囊胞胶束, 具有2个可溶性链段(A与D), 及B/C链段间具有氢键作用力^[51].

张广照等以PS-*b*-PEO/PS-*b*-PAA进行混合, 核是由具有氢键的PAA/PEO聚合物间络合物所形成, 互斥的冠环则是由PS链段所形成, 针对其形成的混合胶束结构进行研究^[52]. 他们亦针对PS-*b*-PAA/PMMA-*b*-PEO进行混合, 在改变PAA与PEO链段的摩尔比例时, 观察所形成的混合胶束, 核是由具有氢键能力的PAA/PEO聚合物间络合物所形成, 冠环则由分开的PMMA及PS链段所形成, 造成分支状结构缓慢的形成^[52]. 韩艳春等提出以PS-*b*-P4VP/PS-*b*-PAA在非选择溶剂中进行混合, 藉由PAA/P4VP聚合物间络合物的氢键作用力, 诱导形成自组装的纤维状聚集^[53]. 我们亦观察到动力学因子在纤维状聚集形成中扮演重要的角色^[54]. 韩艳春等还以PS-*b*-PAA/PS-*b*-P2VP-*b*-PEO进行混合, 经由具有氢键能力的PAA/P2VP聚合物间络合物, 并利用DMF蒸气进行溶剂诱导结晶(solvent-induced crystallization), 对其形成的球状胶束结构进行研究, 当形态转移时, 由微观相分离的PEO与PS链段形成冠环的初始胶束结构扮演重要的角色^[55]. 史林启提出以PtBA-*b*-PNIPAM与PtBA-*b*-P4VP等两嵌段共聚物进行混合, 针对具有可控通道的自组装胶束结构进行研究^[56], 藉由改变嵌段共聚物的组成或环境条件(如溶液的pH值及温度), 控制这些信道的渗透性与尺寸大小. 他们亦针对核/壳/晕环胶束进行研究, 经由PAA/P4VP链段间氢键作用力在乙醇溶剂中所组成, 其具有PS的核, 由聚合物间络合物形成澎湖的PAA/P4VP的壳, 以及PNIPAM形成的冠环^[57]. 当水溶液温度高于LCST时(32 °C), 因PNIPAM链段形成的冠环具有浓度敏感行为, 导致其塌陷在PAA/P4VP聚合物间络合物上, 在酸性溶液中, 造成P4VP壳过度进行链段延伸, 诱导形成冠环反转胶束(corona-reversed micelle)^[58]. 因此, 以两嵌段共聚物PEO-*b*-PAA与PNIPAM-*b*-P4VP在乙

醇溶剂中藉由氢键进行共混, 经由PAA/P4VP聚合物间络合物的形成, 及PNIPAM和PEG共混所形成的壳, 诱导形成蠕虫状胶束, 藉由改变这2个两嵌段共聚物的重量比例, 其蠕虫状胶束的长度可由数百个纳米到数个微米^[58].

我们提出PS-*b*-PVPh/P4VP-*b*-PMMA在非选择溶剂中进行混合, 具有氢键能力的聚合物间络合物进行自组装, 会形成囊泡与贴布的球状结构 (patched spherical structures), 这2个双嵌共聚物在THF中形成囊泡结构, 是因为在这个溶剂中, PVPh/

P4VP链段间具有较强的氢键作用力(图18)^[59, 60]; 相对地, 这2个双嵌共聚物在DMF中则形成有明确定义的贴布球状胶束结构, 是因为相较于THF, 在这个溶剂中PVPh/P4VP链段间呈现较弱的氢键作用力, 图18显示这些球状胶束具有可分辨的冠环, 其由PMMA与PS链段所组成^[59, 60]. 此外, 以无规共聚物PS-*r*-PVPh与嵌段共聚物PMMA-*b*-P4VP在单一溶剂下, 藉由氢键作用力进行混合, 亦可形成明确有序的胶束结构^[61].

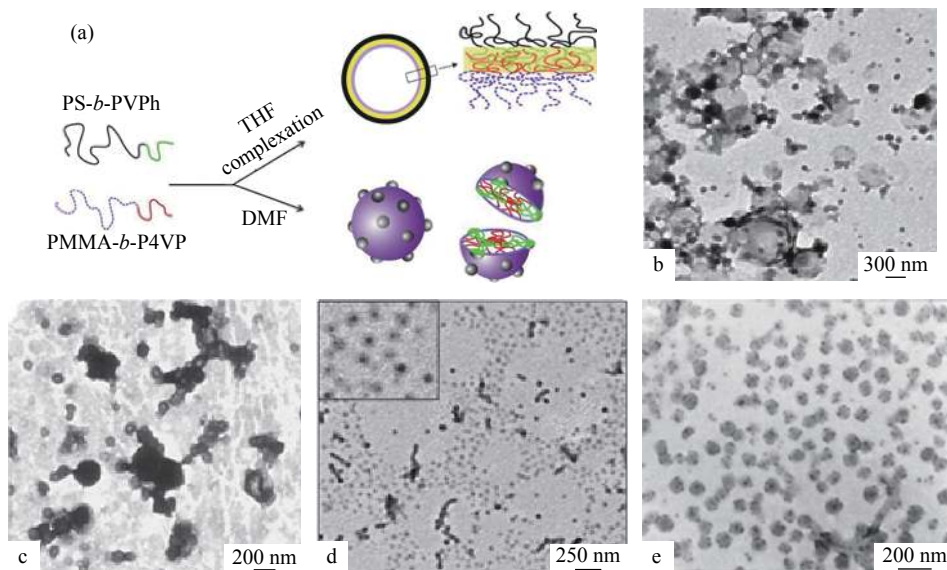


Fig. 18 (a) Possible formation of micelles from PS-*b*-PVPh/PMMA-*b*-P4VP diblock copolymer mixtures, mediated by H-bonding in various solvents, and (b – e) TEM images of H-bonded complexes formed from PS-*b*-PVPh/PMMA-*b*-P4VP (1/1) mixtures obtained from (a, b) THF and (c, d) DMF solutions: (a, c) stained with I₂, (b, d) stained with RuO₄

3 发展前景展望

利用共混体系的氢键作用力调控嵌段共聚物的体积分数, 是目前快速调控自组装结构的方法. 在此领域, 如何制备多层次自组装的复杂结构,

是目前未来此领域的重要课题. 另外, 藉由生物启发的多重氢作用力(如DNA-like之作用力)用于嵌段共聚物调控自组装结构^[62-65], 亦是此领域的重要研究方向.

REFERENCES

- 1 Kuo S W. Hydrogen Bonding in Polymeric Materials. Weinheim: Wiley-VCH, Germany, 2018
- 2 Ruokolainen J, ten-Brinke G, Ikkala O. Macromolecules, 1996, 29: 3409 – 3415
- 3 Ruokolainen J, Makinen R, Torkkeli M, Makela T, Serimaa R, ten-Brinke G, Ikkala O. Science, 1998, 280: 557 – 560
- 4 Ikkala O, ten-Brinke G. Chem Commun, 2004: 2131 – 2137
- 5 ten-Brinke G, Ruokolainen J, Ikkala O. Adv Polym Sci, 2007, 207: 113 – 178
- 6 Tanaka H, Hasegawa H, Hashimoto T. Macromolecules, 1991, 24: 240 – 251
- 7 Han Y K, Pearce E M, Kwei T K. Macromolecules, 2000, 33: 1321 – 1329

- 8 Jiang M, Xie H. *Prog Polym Sci*, 1991, 16: 977 – 1026
- 9 Huang Y Y, Chen H L, Hashimoto T. *Macromolecules*, 2003, 36: 764 – 770
- 10 Huang Y Y, Hsu J Y, Chen H L, Hashimoto T. *Macromolecules*, 2007, 40: 3700 – 3707
- 11 Zhao J Q, Pearce E M, Kwei T K. *Macromolecules*, 1997, 30: 7119 – 7126
- 12 Kosoneen H, Ruokolainen J, Nyholm P, Ikkala O. *Polymer*, 2001, 42: 9481 – 9486
- 13 Dobrosielska K, Wakao S, Takano A, Matsushita Y. *Macromolecules*, 2008, 41: 7695 – 7698
- 14 Dobrosielska K, Wakao S, Suzuki J, Noda K, Takano A, Matsushita Y. *Macromolecules*, 2009, 42: 7098 – 7102
- 15 Chen S C, Kuo S W, Jeng U S, Su C J, Chang F C. *Macromolecules*, 2010, 43: 1083 – 1092
- 16 Dehghan A, Shi A C. *Macromolecules*, 2013, 46: 5796 – 5805
- 17 Coleman M M, Painter P C. *Miscible Polymer Blends: Background and Guide for Calculations and Design*. Lancaster: DEStech Publication Inc., PA, 2006
- 18 Tsai S C, Lin Y C, Lin E L, Chiang Y W, Kuo S W. *Polym Chem*, 2016, 7: 2395 – 2409
- 19 Hameed N, Guo Q. *Polymer*, 2008, 49: 5268 – 5275
- 20 Hameed N, Liu J, Guo Q. *Macromolecules*, 2008, 41: 7596 – 7605
- 21 Hameed N, Guo Q. *Polymer*, 2008, 49: 922 – 933
- 22 Chen W C, Kuo S W, Lu C H, Jeng U S, Chang F C. *Macromolecules*, 2009, 42: 3580 – 3590
- 23 Salim N V, Hanley T, Guo Q. *Macromolecules*, 2010, 43: 7695 – 7704
- 24 Li J G, Lin Y D, Kuo S W. *Macromolecules*, 2011, 44: 9295 – 9309
- 25 Salim N V, Hameed N, Guo Q. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2009, 47: 1894 – 1905
- 26 Hameed N, Salim N V, Guo Q. *J Chem Phys*, 2009, 131: 214905
- 27 Lee H F, Kuo S W, Huang C F, Lu J S, Chan S C, Wang C F, Chang F C. *Macromolecules*, 2006, 39: 5458 – 5465
- 28 Chen W C, Kuo S W, Jeng U S, Chang F C. *Macromolecules*, 2008, 41: 1401 – 1410
- 29 Zhou J, Shi A C. *J Chem Phys*, 2009, 130: 234904
- 30 Lin I, Kuo S W, Chang F C. *Polymer*, 2009, 50: 5276 – 5287
- 31 Han S H, Pryamitsyn V, Bae D, Kwak J, Ganesan V, Kim J K. *ACS Nano*, 2012, 6: 7966 – 7972
- 32 Kwak J, Han S H, Moon H C, Kim J K. *Macromolecules*, 2015, 48: 6347 – 6352
- 33 Kuo S W. *Polym Inter*, 2009, 58: 455 – 464
- 34 Chen W C, Kuo S W, Chang F C. *Polymer*, 2010, 51: 4176 – 4184
- 35 Jiang S, Gopfert A, Abetz V. *Macromolecules*, 2003, 36: 6171 – 6177
- 36 Asari T, Matsuo S, Takano A, Matsushita Y. *Macromolecules*, 2005, 38: 8811 – 8815
- 37 Asari T, Arai S, Takano A, Matsushita Y. *Macromolecules*, 2006, 39: 2232 – 2237
- 38 Matsushita Y. *Macromolecules*, 2007, 40: 771 – 776
- 39 Miyase H, Asai Y, Takano A, Matsushita Y. *Macromolecules*, 2017, 50: 979 – 986
- 40 Tang C, Lennon E M, Fredrickson G H, Kramer E J, Hawker C J. *Science*, 2008, 322: 429 – 432
- 41 Mai Y, Eisenberg A. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 5969 – 5985
- 42 Peng H, Chen D, Jiang M. *Langmuir*, 2003, 19: 10989 – 10992
- 43 Zhu J, Yu H, Jiang W. *Macromolecules*, 2005, 38: 7492 – 7501
- 44 Chen S C, Kuo S W, Chang F C. *Langmuir*, 2011, 27: 10197 – 10205
- 45 Zhang Y, Xiang M, Jiang M, Wu C. *Macromolecules*, 1997, 30: 2035 – 2041
- 46 Gao W P, Bai Y, Chen E Q, Li Z C, Han B Y, Yang W T, Zhou Q F. *Macromolecules*, 2006, 39: 4894 – 4898
- 47 Zhang W, Shi L, Gao L, An Y, Li G, Wu K, Liu Z. *Macromolecules*, 2005, 38: 899 – 903
- 48 Matejcek P, Uchman M, Lokajova J, Stepanek M, Prochazka K, Spirkova M. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 8394 – 8401
- 49 Lee S C, Kim K J, Jeong Y K, Chang J H, Choi J. *Macromolecules*, 2005, 38: 9291 – 9297
- 50 Lefevre N, Fustin C A, Gohy J F. *Macromol Rapid Commun*, 2009, 30: 1871 – 1888
- 51 Talingting M R, Munk P, Webber S E, Tuzar Z. *Macromolecules*, 1999, 32: 1593 – 1601
- 52 Xie D, Xu K, Bai R, Zhang G. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 778 – 781
- 53 Huang W, Luo C, Li B, Han Y. *Macromolecules*, 2006, 39: 8075 – 8082
- 54 Kuo S W, Chung Y C, Jeong K U, Chang F C. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 16470 – 16477
- 55 Gao Y, Wei Y, Li B, Han Y. *Polymer*, 2008, 49: 2354 – 2361
- 56 Li G, Shi L, Ma R, An Y, Haung N. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 118: 5081 – 5084
- 57 Xiong D, He Z, An Y, Li Z, Wang H, Chen X, Shi L. *Polymer*, 2008, 49: 2548 – 2522

- 58 Xiong D, Shi L, Jiang X, An Y, Chen X, Lu J. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28: 194 – 199
- 59 Kuo S W, Tung P H, Lai C L, Jeong K U, Chang F C. *Macromol Rapid Commun*, 2008, 29: 229 – 233
- 60 Kuo S W, Tung P H, Chang F C. *Eur Polym J*, 2009, 45: 1924 – 1935
- 61 Hsu C H, Kuo S W, Chen J K, Ko F H, Liao C S, Chang F C. *Langmuir*, 2008, 24: 7727 – 7734
- 62 Wu Y C, Kuo S W. *Polym Chem*, 2012, 3: 3100 – 3111
- 63 Wu Y R, Wu Y C, Kuo S W. *Macromol Chem Phys*, 2013, 214: 1469 – 1503
- 64 Wu Y C, Bastakoti P P, Pramanik P, Yamauchi Y, Kuo S W. *Polym Chem*, 2015, 6: 5110 – 5124
- 65 Huang C W, Ji W Y, Kuo S W. *Macromolecules*, 2017, 50: 7091 – 7101

Hydrogen Bonding Interactions Mediated Self-assembly Structures of Multicomponent Block Copolymer Mixtures

Ruey-Chorng Lin, Shiao-Wei Kuo*

(*Department of Materials and Optoelectronic Science, Center for Functional Polymers and Supramolecular Materials, Taiwan Sun Yat-Sen University, Kaohsiung 80424*)

Abstract Self-assembly from block copolymers is a bottom-up process, a relatively inexpensive and simple approach for the preparation of large-scale nano-patterns. This self-assembly from diblock copolymers is driven by the combination of repulsive and attractive interactions due to the covalent bond linkage. The intrinsic immiscibility or incompatibility among the A or B block segments possesses the repulsive force and then confines into nanoscaled domain through the microphase separation because of the attractive force from the covalent bond linkage of A and B block segments. In general, these diblock copolymers can form different well-defined nanostructures in the bulk state including alternative lamellae, bicontinuous double gyroid, hexagonally packed cylinder, and body-centered cubic (BCC) structures, depending on the relative volume fractions of the block copolymer segments, interaction parameters (χ), and degrees of polymerization (N). However, the preparation of block copolymers with controlled volume fraction would be complicated and time-consuming; thus the diblock copolymers (A-*b*-B) blending with their homopolymer or low-molecular-weight compound would be an easier method for preparing different self-assembled nanostructures. Therefore, self-assembly nanostructures of block copolymer mixtures through mediated hydrogen bonding interactions have attracted much interest in polymer science because of their potential applications in photonic, electronic and biomedical fields, which could offer the unique possibility to create new functional polymeric materials with tunable and responsive behaviors. In this review article, we describe the self-assembly nanostructure of the block copolymer mixtures including block copolymer/low molecular weight compound, block copolymer/homopolymer, and block copolymer/block copolymer mixtures in bulk and solution states by mediated hydrogen bonding strength. Mediated strength of hydrogen bonding in block copolymer blending with homopolymer or block copolymer could provide order-order phase transition from typical lamellar, double gyroid, cylinder, and BCC spherical structure, even various hierarchical self-assembly structures such as three-phase lamellae, core-shell cylinder, and cylinder in lamellae structures in bulk state. Furthermore, it also possesses the different micellar structures of block copolymer mixtures such as spheres, rods, vesicles, and even large compound micelles in solution state.

Keywords Hydrogen bonding, Block copolymer, Polymer blend, Self-assembly structures

* Corresponding author: Shiao-Wei Kuo, E-mail: kuosw@faculty.nsysu.edu.tw