

以混合比例为控制参数的二元共聚物混合体系自组装

杨冠英¹, 丛 杨^{2*}, 房江华², 王 磊², 王 媛², 高浩其², 李瑞丰¹, 郑家军¹

(1. 太原理工大学 化学化工学院, 山西 太原 030024; 2. 宁波工程学院 化学工程学院, 浙江 宁波 315016)

摘要: 基于嵌段共聚物共混自组装方法, 将聚苯乙烯-b-聚环氧乙烷(PS-PEO)与聚苯乙烯-b-聚-2-乙烯基吡啶(PS-P2VP)在乙醇-氯仿混合溶剂中进行混合, 并诱导其自组装, 在改变 PS-P2VP 中各链段长度、分子量以及链段比例的情况下, 得到了一系列形貌和尺寸不同的自组装纳米结构, 并采用原子力显微镜研究了 PS-PEO 与 PS-P2VP 的混合比例对自组装纳米结构的影响. 结果表明, PS-P2VP 的加入改善了 PS-PEO 在乙醇-氯仿混合溶剂中的溶解性, 其本质是通过 PS-PEO 与 PS-P2VP 的共同自组装, 形成了可在溶液中稳定分散的纳米自组装结构, 改变 PS-P2VP 的分子量和嵌段比例, 进而对纳米自组装胶束尺寸和结构进行调控.

关键词: 嵌段共聚物; 自组装; 混合; 选择性溶剂

中图分类号: O631

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2013) 03-0085-06

嵌段共聚物在溶剂中自组装是一种自发的物理化学现象, 通常形成以球状、棒状和囊泡三种形态为基本的多种形貌^[1-3]. 这些自组装结构应用广泛, 如在药物缓释^[4-6]、有序材料模板^[7-8]、水相纳米/微型反应器和人造酶类似物^[9-11]以及有机反应中的混合乳液稳定剂^[12, 13]等方面都在使用.

嵌段共聚物自组装过程中, 传统控制参数有温度、溶剂、分子量、嵌段结构和过程控制等^[14-16]. 而在生物体中, 混合也是自组装的控制参数之一, 如细胞膜中混合脂类组成的变化可以使薄膜形成核内体或芽胞^[17]. 受此启发, 混合也被引入到嵌段共聚物自组装的研究中, 如引入分子间化学键以促进自组装过程中共聚物的交联^[18].

而我们更为关注的是无化学键作用下的混合自组装过程, 过程中不同聚合物的相同嵌段在相分离过程中聚集在一起, 使两种共聚物在同一个胶束中聚集^[19], 且共聚物混合或稀释的顺序^[20-21]、链长和嵌段结构^[22]以及化学组成^[23]都会影响聚集体形貌. 总结现有研究情况, 在共聚物混合自组装方面, 引入非共价键^[18]、均聚物与共聚物混合^[19]

以及同性异型共聚物混合自组装^[20-22]这三种方法已有较多报道, 无非共价键异性型共聚物混合自组装也有涉及^[23]. 然而, 对于无非共价键引入时, 异性异型和同性异型共聚物混合自组装规律的认识尚存在不足.

为了进一步研究嵌段共聚物的混合自组装规律, 笔者研究了不同嵌段结构 PS-P2VP 混合自组装时混合比例对形貌的影响, 以及 PS-PEO 与 PS-P2VP 以不同比例混合的自组装规律. 结果表明, 不同共聚物间的混合比例可以有效地调控自组装结构.

1 材料与方法

1.1 材料

嵌段共聚物聚苯乙烯-b-聚环氧乙烷(PS-PEO)和聚苯乙烯-b-聚-2-乙烯基吡啶(PS-P2VP)(Polymer Source 公司)分子量及分子量分布数据见表 1; 其它实验所需的无水乙醇、氯仿、浓硫酸和 30%双氧水均为分析纯; 作为旋涂基质使用的硅片为单晶抛光硅片.

收稿日期: 2013-01-24.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journalg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 宁波市自然科学基金(2011A610120); 宁波市科技创新团队(2011B82002); 宁波市高校院所科技研发项目(2011B22017).

第一作者: 杨冠英(1987-), 男, 吉林延边人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 应用随机过程与复杂网络. E-mail: g_y_yang@126.com

*通信作者: 丛 杨(1976-), 男, 吉林省吉林人, 副教授, 主要研究方向: 纳米功能材料. E-mail: yangcongfu@gmail.com

表1 嵌段共聚物分子量及分子量分布

共聚物	编号	M_w	M_w/M_n
PS _{19K} -PEO _{6.4K}	A	25400	1.05
PS _{56K} -P2VP _{21K}	B	77000	1.06
PS _{23.6K} -P2VP _{10.4K}	C	34000	1.04
PS _{8.2K} -P2VP _{8.3K}	D	16500	1.09

1.2 方法

1.2.1 溶液的制备

共聚物 PS-PEO 和 3 种 PS-P2VP 分别配成 0.1 w 的氯仿溶液, 搅拌 24 h, 静置过夜. 然后将它们按照表 2(实验编号按照混合质量比和共聚物编号命名)的组合混合搅拌 24 h, 静置过夜. 乙醇以质量计量分 4 次加入到混合溶液中(每次加入乙醇的量以溶度参数 δ 值计算), 以调节混合溶剂的溶度参数, 逐渐将溶剂的溶度参数从 9.3(纯氯仿)增加到 10.0、11.0、12.0 最终至 12.5 以完成对自组装的诱导. 每次向溶液中加入乙醇后, 均将溶液搅拌 24 h, 并静置过夜后旋涂存样, 最终溶剂中乙醇的体积分数为 95%(此时溶度参数 $\delta=12.5$); 因为 PS_{19K}-PEO_{6.4K} 在乙醇含量过高的混合溶剂中会发生沉淀, 所以, 该溶液中存在的乙醇最终体积分数为 80%(溶度参数 $\delta=12.0$).

1.2.2 AFM(原子力显微镜)样品制备与扫描

样品的制备: 硅片使用之前在浓硫酸/双氧水(体积比 7/3)中煮沸 20 min 后, 用去离子水洗净, 再用氮气吹干待用. 旋涂后的样品置于真空干燥箱中, 室温真空处理过夜以除去剩余溶剂, 处理之后的样品置于电子防潮柜中恒温恒湿保存. 试验中所使用的匀胶机为上海凯美特功能陶瓷技术有限公司(KW-4A 型).

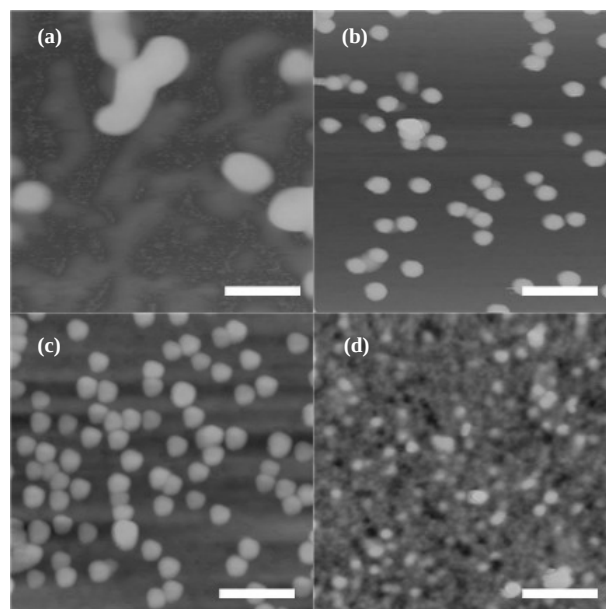
原子力显微镜: Veeco 3100 SPM 型扫描探针显微镜(美国 Veeco 公司); 选用探针型号为 AC240TS(日本 Olympus 公司), 频率为 70 kHz, 悬臂力常数

为 $2\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$; 所有样品测试时均采用轻敲模式.

2 结果与讨论

2.1 PS_{19K}-PEO_{6.4K} 和 3 种 PS-P2VP 分别在混合溶剂中自组装

图 1 为 PS_{19K}-PEO_{6.4K} 和不同分子量和嵌段比例的 3 种 PS-P2VP 分别在乙醇/氯仿混合溶剂中自组装的 AFM 图像. 由于 PS_{19K}-PEO_{6.4K} 在溶度参数为 12.5(乙醇体积分数 95%)时会发生沉淀, 因此将溶度参数调节到 12.0(乙醇体积分数 80%)时, 即获取样品.



(a) PS_{19K}-PEO_{6.4K}(乙醇体积分数 80%, $\delta=12.0$);

(b) PS_{56K}-P2VP_{21K};

(c) PS_{23.6K}-P2VP_{10.4K};

(d) PS_{8.2K}-P2VP_{8.3K};

实验编号分别为 A、B、C、D, 图中标尺(包括以下各图标尺)均为 250 nm

图1 4种共聚物在氯仿/乙醇(乙醇体积分数 95%, $\delta=12.5$)混合溶液中自组装的 AFM 图像

表2 试验中不同共聚物的组合方式及比例

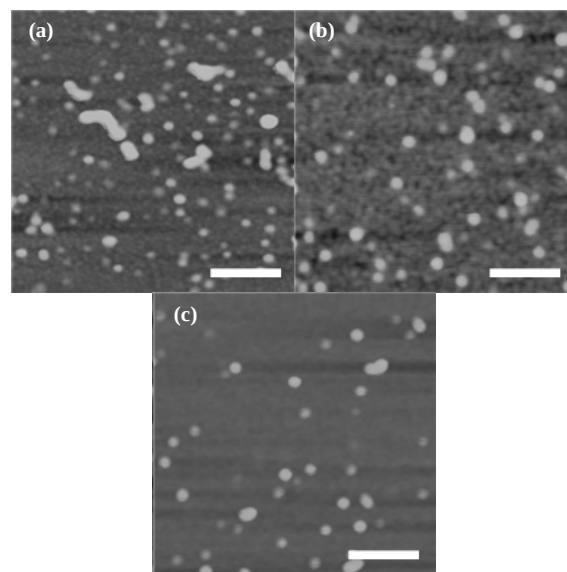
PS _{19K} -PEO _{6.4K} 和 PS _{8.2K} -P2VP _{8.3K}			PS _{56K} -P2VP _{21K} 和 PS _{23.6K} -P2VP _{10.4K}			PS _{56K} -P2VP _{21K} 和 PS _{8.2K} -P2VP _{8.3K}		
实验编号	质量比	摩尔比	实验编号	质量比	摩尔比	实验编号	质量比	摩尔比
0.6A1D	0.6:1	0.4:1	1B3C	1:3	0.15:1	1B3D	1:3	0.07:1
1A1D	1:1	0.65:1	3B1C	3:1	1.3:1	3B1D	3:1	0.64:1
1.5A1D	1.5:1	1:1	5B1C	5:1	2.2:1	5B1D	5:1	1.1:1
						15B1D	15:1	3.2:1

图 1(a)为 $\text{PS}_{19\text{K}}\text{-PEO}_{6.4\text{K}}$ 在自组装时出现的不规则聚集体为共聚物去润湿后形成的颗粒; $\text{PS}_{56\text{K}}\text{-P2VP}_{21\text{K}}$ 则形成较为均匀的自组装胶束, 最大胶束直径 35 nm(图 1(b)); $\text{PS}_{23.6\text{K}}\text{-P2VP}_{10.4\text{K}}$ 自组装形成的球状胶束, 尺寸较为均一, 约为 25 nm, 且自组装完全(图 1(c)); $\text{PS}_{8.2\text{K}}\text{-P2VP}_{8.3\text{K}}$ 在氯仿/乙醇混合溶剂中并没有完全地自组装形成胶束, 其尺寸在 10~25 nm 之间(图 1(d)), 图中较大颗粒为胶束, 较小的颗粒以及底层的薄膜是未完全自组装的共聚物分子, 这是由于 $\text{PS}_{8.2\text{K}}\text{-P2VP}_{8.3\text{K}}$ 分子中亲水嵌段比例较大所导致. 这部分实验考察了试验中使用的 4 种共聚物分别在氯仿/乙醇混合溶剂中自组装时的形貌及尺寸, 研究了 4 种共聚物性质和自组装形貌之间的关系, 并为混合过程对自组装形貌的影响提供了参照.

2.2 $\text{PS}_{19\text{K}}\text{-PEO}_{6.4\text{K}}$ 和 $\text{PS}_{8.2\text{K}}\text{-P2VP}_{8.3\text{K}}$ 在溶剂中混合自组装

$\text{PS}_{19\text{K}}\text{-PEO}_{6.4\text{K}}$ 在混合溶剂浓度参数较高(乙醇体积分数 95%, $\delta=12.5$)时易沉淀, 在试验中通过添加一定比例 $\text{PS}_{8.2\text{K}}\text{-P2VP}_{8.3\text{K}}$ 后, 改善 $\text{PS}_{19\text{K}}\text{-PEO}_{6.4\text{K}}$ 在溶液中的分散, 并且所得到的混合自组装形貌较两者单独在混合溶剂中自组装时的形貌有较大的区别. 图 2 为 2 种共聚物在不同混合比例下的自组装形貌 AFM 图像. 其中, 在 $\text{PS}_{19\text{K}}\text{-PEO}_{6.4\text{K}}$ 与 $\text{PS}_{8.2\text{K}}\text{-P2VP}_{8.3\text{K}}$ 混合比为 0.4:1(摩尔比)时出现了蠕虫状形态的胶束(图 2(a)).

$\text{PS}_{19\text{K}}\text{-PEO}_{6.4\text{K}}$ 和 $\text{PS}_{8.2\text{K}}\text{-P2VP}_{8.3\text{K}}$ 在混合比(摩尔比)0.4:1、0.65:1 和 1:1 所得到的胶束分别为 15~40 nm、10~20 nm 和 10~16 nm(图 2), 综合形貌和尺寸等信息可以得知, 由于 $\text{PS}_{8.2\text{K}}\text{-P2VP}_{8.3\text{K}}$ 的引入, 使得原来在高乙醇含量(乙醇体积分数 90%, $\delta=12.5$)混合溶剂中沉淀的 $\text{PS}_{19\text{K}}\text{-PEO}_{6.4\text{K}}$ 能够在溶液中以胶束的形式稳定存在, 并且随着 $\text{PS}_{8.2\text{K}}\text{-P2VP}_{8.3\text{K}}$ 比例的增加, 溶液中体积较大的胶粒发生了连结, 形成了蠕虫状的二级结构(图 2(a)). 这是由于 $\text{PS}_{8.2\text{K}}\text{-P2VP}_{8.3\text{K}}$ 中的 PS 嵌段与 $\text{PS}_{19\text{K}}\text{-PEO}_{6.4\text{K}}$ 中的 PS 嵌段在乙醇中都是不溶嵌段, 于是在加入乙醇的过程中, 共同向胶束核沉淀, 进而将 PEO 嵌段裹挟其中, 使得 $\text{PS}_{19\text{K}}\text{-PEO}_{6.4\text{K}}$ 在高乙醇含量混合溶剂中得以稳定的存在, 并且 3 组试验中均有未完全聚集的共聚物形成的微小颗粒. 从实验结果的趋势来



(a) 摩尔比 0.4:1, 实验编号 0.6A1D; (b) 摩尔比 0.65:1, 实验编号 1A1D; (c) 摩尔比 1:1, 实验编号 1.5A1D

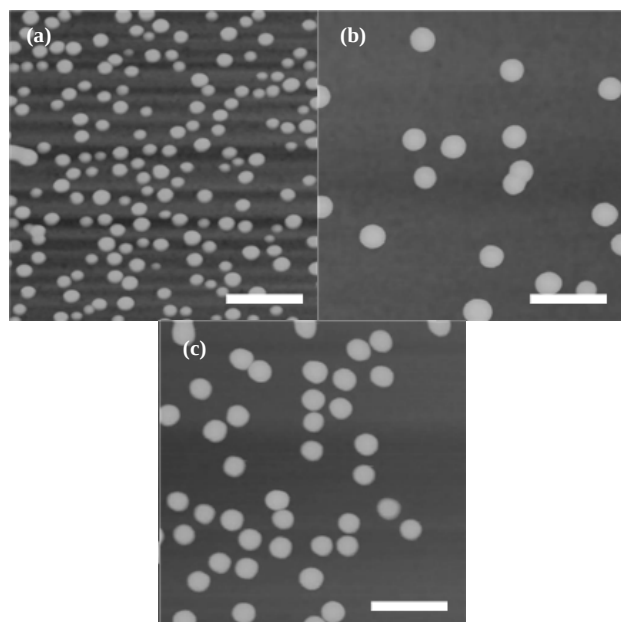
图 2 不同混合比 $\text{PS}_{19\text{K}}\text{-PEO}_{6.4\text{K}}$ 和 $\text{PS}_{8.2\text{K}}\text{-P2VP}_{8.3\text{K}}$ 在氯仿/乙醇(乙醇体积分数 95%, $\delta=12.5$)混合溶液中的 AFM 图像看, 随着 $\text{PS}_{8.2\text{K}}\text{-P2VP}_{8.3\text{K}}$ 在混合体系中含量的增加, 胶粒体积逐渐增大, 这是由于随着 $\text{PS}_{8.2\text{K}}\text{-P2VP}_{8.3\text{K}}$ 量的增加, 在其胶束结构内可容纳更多的 $\text{PS}_{19\text{K}}\text{-PEO}_{6.4\text{K}}$ 嵌段, 从而使胶束体积增加^[19], 这可由图 2(a)中的未聚小颗粒明显少于图 2(b)的现象中得到验证, 而图 2(c)图中没有明显未聚小颗粒. 在试验 0.6A1D 中出现了胶束聚集成蠕虫状的现象, 这是由于随着颗粒体积的增加, 界面曲率无法满足球状颗粒的稳定存在, 从而以聚集的方式减少了界面积^[22, 24].

2.3 $\text{PS}_{56\text{K}}\text{-P2VP}_{21\text{K}}$ 和 $\text{PS}_{23.6\text{K}}\text{-P2VP}_{10.4\text{K}}$ 在溶剂中混合自组装

$\text{PS}_{56\text{K}}\text{-P2VP}_{21\text{K}}$ 与 $\text{PS}_{23.6\text{K}}\text{-P2VP}_{10.4\text{K}}$ 具有相同的嵌段比例, 但是链长度前者为后者的大约 2 倍, 在它们各自单独自组装的过程中也有不同形貌的胶束, 因此, 将这 2 种共聚物混合自组装可以研究不同链长对混合自组装过程和最终形貌的影响. 图 3 为不同混合比例下的自组装形貌 AFM 图像.

聚合物 $\text{PS}_{56\text{K}}\text{-P2VP}_{21\text{K}}$ 与 $\text{PS}_{23.6\text{K}}\text{-P2VP}_{10.4\text{K}}$ 之比(摩尔比)为 0.15:1、1.3:1 和 2.2:1 时, 所得胶束尺寸分别为 25~30 nm、30~35 nm 和 35 nm(图 3). 从实验结果中可总结出这样的规律, 随着共聚物 $\text{PS}_{56\text{K}}\text{-P2VP}_{21\text{K}}$ 比例的增加, 混合自组装得到胶束的体积增加并且更加均匀, 最终形成 35 nm 大小的胶束.

这是由于随 $\text{PS}_{56\text{K}}\text{-P2VP}_{21\text{K}}$ 加入量的增加, 混合体系的平均分子量不断地增加, 从而使胶束体积有增大的趋势, 而且由于胶束形态直接受到可溶嵌段体积比例影响^[22,25], 随着 $\text{PS}_{56\text{K}}\text{-P2VP}_{21\text{K}}$ 比例的增加混合体系中憎溶剂嵌段的总比例增加, 使得胶束的曲率降低直径增加^[22, 24]. 并且当 $\text{PS}_{56\text{K}}\text{-P2VP}_{21\text{K}}$ 加入量达到一定量(质量分数 84%, 摩尔分数 68%)时, $\text{PS}_{56\text{K}}\text{-P2VP}_{21\text{K}}$ 所形成的框架可以将分子量较小的 $\text{PS}_{23.6\text{K}}\text{-P2VP}_{10.4\text{K}}$ 包裹在其内部, 从而减小了其对胶束体积的影响是自组装得到的胶束体积趋于统一.



(a) 摩尔比 0.15:1, 实验编号 1B3C;
(b) 摩尔比 1.3:1, 实验编号 3B1C;
(c) 摩尔比 2.2:1, 实验编号 5B1C

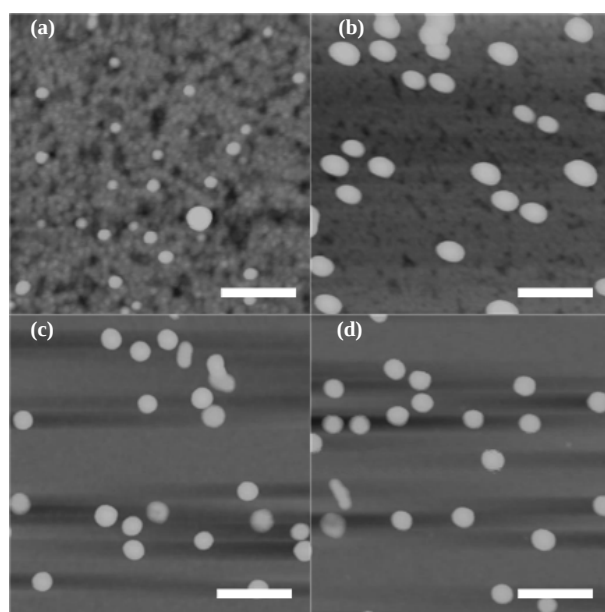
图 3 不同混合比 $\text{PS}_{56\text{K}}\text{-P2VP}_{21\text{K}}$ 与 $\text{PS}_{23.6\text{K}}\text{-P2VP}_{10.4\text{K}}$ 在氯仿/乙醇(乙醇体积分数 95%, $\delta=12.5$)混合溶液中的 AFM 图像

2.4 $\text{PS}_{56\text{K}}\text{-P2VP}_{21\text{K}}$ 和 $\text{PS}_{8.2\text{K}}\text{-P2VP}_{8.3\text{K}}$ 在溶剂中混合自组装

$\text{PS}_{56\text{K}}\text{-P2VP}_{21\text{K}}$ 和 $\text{PS}_{8.2\text{K}}\text{-P2VP}_{8.3\text{K}}$ 在链长和嵌段比例上都有显著区别, 而研究这 2 种共聚物混合自组装过程及胶束的形貌, 可以更深入地了解共聚物混合自组装过程中链长和嵌段比例因素的影响.

在以不同比例混合之后, 自组装胶束形貌如图 4 所示. 从图 4 可见, $\text{PS}_{56\text{K}}\text{-P2VP}_{21\text{K}}$ 和 $\text{PS}_{8.2\text{K}}\text{-P2VP}_{8.3\text{K}}$ 在分别自组装时的胶束形貌和尺寸上都有着明显的区别.

1B3D 实验结果如图 4(a)所示, 仍存在小的聚集颗粒和不均匀的底层薄膜: 小胶束尺寸为 15 nm、大胶束尺寸为 35 nm, 说明共聚物自组装仍不完全, 这是因为混合体系中 $\text{PS}_{8.2\text{K}}\text{-P2VP}_{8.3\text{K}}$ 比例较高的缘故; 因为 $\text{PS}_{8.2\text{K}}\text{-P2VP}_{8.3\text{K}}$ 比例减少的关系, 图 4(b)的 3B1D 试验可以看出, 这组试验中完全自组装的共聚物分子明显较图 4(a)的少, 尺寸也增加至 30~50 nm; 进一步观察可以得知, 图 4(c)和图 4(d)中已观察不到未自组装的共聚物分子, 且胶束尺寸一致, 约 30~35 nm, 说明 5B1D 和 15B1D 试验中的共聚物已完全自组装. 可见随着 $\text{PS}_{56\text{K}}\text{-P2VP}_{21\text{K}}$ 比例的增加, 胶束颗粒尺寸呈先增大后减小的趋势, 并且自组装趋于完全; 并且当 $\text{PS}_{56\text{K}}\text{-P2VP}_{21\text{K}}$ 的摩尔量分数大于 50%时, 胶束尺寸才能趋于稳定, 说明 1 摩尔 $\text{PS}_{56\text{K}}\text{-P2VP}_{21\text{K}}$ 只能裹挟大约 1 摩尔 $\text{PS}_{8.2\text{K}}\text{-P2VP}_{8.3\text{K}}$ 以形成完全自组装的胶束.



(a) 摩尔比 0.07:1, 实验编号 1B3D;
(b) 摩尔比 0.64:1, 实验编号 3B1D;
(c) 摩尔比 1.1:1, 实验编号 5B1D;
(d) 摩尔比 3.2:1, 实验编号 15B1D

图 4 同混合比共聚物 $\text{PS}_{56\text{K}}\text{-P2VP}_{21\text{K}}$ 和 $\text{PS}_{8.2\text{K}}\text{-P2VP}_{8.3\text{K}}$ 在氯仿/乙醇(乙醇体积分数 95%, $\delta=12.5$)混合溶液中自组装的 AFM 图像

3 结论

通过对上述 4 种共聚物 $\text{PS}_{19\text{K}}\text{-PEO}_{6.4\text{K}}$ 、 $\text{PS}_{56\text{K}}\text{-P2VP}_{21\text{K}}$ 、 $\text{PS}_{23.6\text{K}}\text{-P2VP}_{10.4\text{K}}$ 和 $\text{PS}_{8.2\text{K}}\text{-P2VP}_{8.3\text{K}}$ 在氯

仿/乙醇混合溶剂中单独或混合自组装所得胶束形貌和尺寸的对比分析,可以得出以下结论:

(1) 在溶剂中不可溶或无法完全自组装的共聚物分子,可以由在溶剂中可完全自组装的另一种共聚物分子裹挟而形成完整的自组装结构;

(2) 随着不可溶或无法完全自组装的共聚物分子中相对可完全自组装的共聚物分子比例的增加,混合自组装胶粒的尺寸会随之增加;

(3) 一定量的可完全自组装的共聚物所能够裹挟的不可溶或无法完全自组装共聚物的量是有限的,综合3种混合方案中的数据,该极限约为1摩尔可完全自组装共聚物可裹挟1摩尔不可溶或无法完全自组装共聚物;

(4) 不可溶或无法完全自组装共聚物的加入会对可完全自组装共聚物在同等条件下的自组装结构产生影响,由于前者被裹挟在后者结构之中,在加入的比例接近1:1时会使得共同形成的胶束尺寸增加;当比例大于1:1,即上述第3条中的极限时,过量的不可溶或无法完全自组装共聚物会在胶束以外形成形貌接近单独自组装时的不规则聚集体。

因此,可以认为将嵌段共聚物混合是一种简单有效的调节共聚物聚合胶束尺寸的方法。

参考文献:

- [1] Wang X, Guerin G, Wang H, et al. Cylindrical block copolymer micelles and Co-micelles of controlled length and architecture[J]. *Science*, 2007, 317(5838):644-647.
- [2] Zhang L F, Eisenberg A. Multiple morphologies of “crew-cut” aggregates of polystyrene-b-poly (acrylic acid) block copolymers[J]. *Science*, 1995, 268(23):1728-1731.
- [3] Discher D E, Eisenberg A. Polymer vesicles[J]. *Science*, 2002, 297:967-973.
- [4] Rosler A, Vandermeulen G W M, Klok H A. Advanced drug delivery devices via self-assembly of amphiphilic block copolymers[J]. *Adv Drug Deliv Rev*, 2001, 53(1): 95-108.
- [5] 张艳丽, 刘学军, 李东风, 等. 两亲性嵌段共聚物 mPEG-b-PCL/FA 的合成及其药物释放性能[J]. *化学研究*, 2011, 22(6):29-33.
- [6] 王磐, 翟翠萍, 袁金芳, 等. 一种两亲性嵌段共聚物胶束的制备及其对叶酸的负载和控制释放[J]. *高分子学报*, 2011, 12:1361-1367.
- [7] Ruiz-Hitzky E, Letaïef S, Prévot V. Novel organic-inorganic mesophases: Self-templating synthesis and intratubular swelling[J]. *Adv Mater*, 2002, 14(6):439-443.
- [8] Zhang Q, Ariga K, Okabe A, et al. A condensable amphiphile with a cleavable tail as a “lizard” template for the sol-gel synthesis of functionalized mesoporous silica [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(4):988-989.
- [9] Vriezema D M, Aragonès M C, Elemans J A A W, et al. Self-assembled nanoreactors[J]. *Chem Rev*, 2005, 105(4): 1445-1490.
- [10] Vriezema D M, Garcia P M L, Oltra N S, et al. Positional assembly of enzymes in polymersome nanoreactors for cascade reactions[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46(39): 7378-7382.
- [11] Kishimura A, Koide A, Osada K, et al. Encapsulation of myoglobin in pegylated polyion complex vesicles made from a pair of oppositely charged block ionomers: A physiologically available oxygen carrier[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46(32):6085-6088.
- [12] Häger M, Currie F, Holmberg K. Organic reactions in microemulsions[J]. *Top Curr Chem*, 2003, 227:53-74.
- [13] Morikawa M, Yoshihara M, Endo T, et al. A-helical polypeptide microcapsules formed by emulsion-templated self-assembly[J]. *Chem Eur J*, 2005, 11(5):1574-1578.
- [14] Lodge T P, Pudil B, Hanley K J. The full phase behavior for block copolymers in solvents of varying selectivity[J]. *Macromolecules*, 2002, 35(12):4707-4717.
- [15] Bang J, Jain S, Li Z, et al. Sphere, cylinder, and vesicle nanoaggregates in poly(styrene-b-isoprene) diblock copolymer solutions[J]. *Macromolecules*, 2006, 39(16):1199-1208.
- [16] Zhang L F, Eisenberg A. Multiple morphologies and characteristics of “crew-cut” micelle-like aggregates of polystyrene-b-poly(acrylic acid) diblock copolymers in aqueous solutions[J]. *J Am Chem Soc*, 1996, 118(13): 3168-3181.
- [17] McMahon H T, Gallop J L. Membrane curvature and mechanisms of dynamic cell membrane remodelling[J]. *Nature*, 2005, 438:590-596.
- [18] Yan X H, Liu G J, Hu J W, et al. Coaggregation of b-c and d-c diblock copolymers with h-bonding c-blocks in block-selective solvents[J]. *Macromolecules*, 2006, 39(5): 1906-1912.
- [19] George P A, White C J J. Kinetically constrained block copolymer self-assembly a simple method to control domain size[J]. *European Polymer Journal*, 2009, 45(4): 1065-1071.

- [20] Jain S, Bates F S. Consequences of nonergodicity in aqueous binary PEO-PB micellar dispersions[J]. *Macromolecules*, 2004, 37(4):1511-1523.
- [21] Schuetz P, Greenall M J, Ben J, et al. Controlling the micellar morphology of binary PEO-PCL block copolymers in water-THF through controlled blending[J]. *Soft Matter*, 2011, 7(2):749-759.
- [22] Greenall M J, Schuetz P, Furzeland S, et al. Controlling the self-assembly of binary copolymer mixtures in solution through molecular architecture[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(13):5510-5519.
- [23] Price E W, Guo Y, Wang C W, et al. Block copolymer strands with internal microphase separation structure via self-assembly at the air-water interface[J]. *Langmuir*, 2009, 25(11):6398-6406.
- [24] Andelman D, Kozlov M M, Helfrich W. Phase transitions between vesicles and micelles driven by competing curvatures[J]. *Europhys Lett*, 1994, 25(3):231-236.
- [25] Lefèvre N, Fustin C A, Gohy J F. Polymeric micelles induced by interpolymer complexation[J]. *Macromol Rapid Commun*, 2009, 30:1871-1888.

Self-assembly of Binary Copolymer Mixtures with Blending Ratio as a Controlling Parameter

YANG Guan-ying¹, CONG Yang^{2*}, FANG Jiang-hua², WANG Lei², WANG Yuan²,
GAO Hao-qi², LI Rui-feng¹, ZHENG Jia-jun¹

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2.School of Chemical Engineering, Ningbo University of Technology, Ningbo 315016, China)

Abstract: Blending of block copolymers is a convenient and versatile method to control the self-assembly structure of block copolymer. The self-assemblies of the polystyrene-block-polyethylene oxide (PS-PEO) and polystyrene-block-poly-2-vinyl- pyridine (PS-P2VP) blends is studied by Atomic Force Microscope (AFM) in ethanol/chloroform mixtures. The influence of PS-PEO/PS-P2VP blending ratio on the self-assembly structure is investigated. Also the influences of chain length, molecular weight and blending ratio on the self-assembly structures of binary PS-P2VP blends is investigated. The results show that the introducing of PS-P2VP improves the solubility of PS-PEO in ethanol/chloroform mixtures due to the formed stably dispersed self-assembly structure in the solvents by the co-self-assembly of PS-PEO and PS-P2VP, and the self-assembled micelle size and structure of the blending system can be controlled by changing the molecular weight and the chain ratio of PS-P2VP.

Key words: block copolymer; self-assembly; blending; selective solvent

(责任编辑 章踐立)