

# 嵌段共聚物的胶束化

张 坤 陈明清\* 刘晓亚 胡学铮

(江南大学化学与材料工程学院 江苏无锡 214036)

**摘 要** 阐述了近年来嵌段共聚物在选择性溶剂中的胶束化研究进展。探讨了嵌段共聚物在选择性溶剂中的胶束化行为及胶束形成的热力学和动力学; 并对嵌段共聚物结构(亲水及疏水嵌段长度)及介质环境的变化引起的胶束结构的演变作了详细的介绍。同时还简述了聚合物胶束研究中应用的主要表征手段。

**关键词** 嵌段共聚物 热力学 动力学 胶束化

## The Micellization of Block Copolymer

Zhang Kun, Chen Mingqing\*, Liu Xiaoya, Hu Xuezheng

(School of Chemical and Material Engineering, Southern Yangtze University, Wuxi, 214036)

**Abstract** In this article, advanced development of micellization of block copolymer in selective solvent was introduced. The micellization behavior of block copolymer in selective solvent as well as dynamics and kinetics of micellization were discussed. The change of structures of micelle, being caused by the change of structure (the length of hydrophilic and hydrophobic chains) of block copolymer and media properties, were reviewed. Besides, the main characterization methods employed in this field were also described.

**Key words** Block copolymer, Dynamics, Kinetics, Micellization

嵌段共聚物在固态中会由于其嵌段的不相容性而发生微相分离; 在浓溶液中可以根据共聚物和溶剂的性质形成具有不同刚度的有序结构(如: 圆柱状、层状结构); 在稀溶液中将形成类似于表面活性剂胶束的核壳结构<sup>[1]</sup>。这种在稀溶液中基于选择性溶剂形成的胶束结构含有一个不溶性嵌段组成的内核和可溶性嵌段组成的外壳。得益于其独特的结构及良好的稳定性, 这种聚合物胶束在药物运输和靶向载体<sup>[2~6]</sup>、“纳米反应器”<sup>[7,8]</sup>及环境净化<sup>[9]</sup>等领域的应用显示出光明的前景。对嵌段共聚物胶束形成机理和结构的研究, 无疑对其结构与性能关系的进一步了解和应用领域的进一步拓展都有着十分重要的意义。

## 1 共聚物的胶束化

### 1.1 胶束的形成过程

嵌段共聚物胶束的形成过程很大程度上取决于胶束的制备方法。不溶嵌段重复单元数较小的嵌段共聚物胶束可通过类似于表面活性剂胶束的制备方法直接把高分子溶解在某一溶剂体系

张 坤 男, 24 岁, 硕士生, 现从事高分子溶液行为的研究工作。\*联系人 E-mail: mqingchen@sina.com.cn

教育部高等学校骨干教师资助计划资助项目(教技司 2000-65)

2002-09-27 收稿, 2003-04-04 修回

中制得。Gao 等<sup>[10]</sup>依据表面活性剂胶束化提出了此类嵌段共聚物的胶束化过程。而对于不溶嵌段重复单元数较大的嵌段共聚物, 直接将其溶解在某一溶剂体系中不可能制得稳定的胶束。一般需要将高分子首先溶解在两嵌段的共同良溶剂中, 再通过加入另一溶剂组分改变溶剂性质, 使其变为某一嵌段的不良溶剂从而得到稳定的胶束结构(如图 1)。Zhang 等<sup>[11]</sup>以聚苯乙烯-b-聚丙烯酸(PS<sub>500</sub>-b-PAA<sub>60</sub>)在 DMF/水组成的选择性溶剂的胶束化为例阐述了此类嵌段共聚物的胶束化过程。

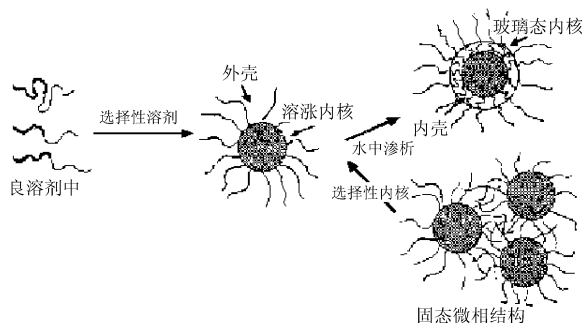


图 1 聚合物胶束形成示意图

Fig.1 The illustration of the formation of polymeric micelle

Gao 等<sup>[10]</sup>认为在浓度低于临界胶束浓度(cmc)时, 所有的嵌段共聚物均以单链的形式存在。当浓度达到 cmc 附近时, 嵌段开始缔合成松散的聚集体, 并保持着聚集体与单链之间的平衡关系, 且有大量的溶剂存在于胶束核内(这与文献[12,13]中关于在 cmc 附近存在较大的溶胀胶束的报道相一致)。随着共聚物浓度的增加, 平衡向着形成胶束的方向移动, 溶剂分子被逐渐地从胶束核中排出, 不溶性嵌段开始在胶束中进行重排以达到最低的构象能。当溶液达到高浓度区域, 胶束间相互作用变得尤为重要, 胶束/单链平衡则由于长程超分子结构的形成而受到影响。

Zhang 等<sup>[11]</sup>认为 PS-b-PAA 在 DMF 中是以伸展的分子状态存在的。随着水的加入, PS 嵌段的溶解能力随之降低。当水在体系中的含量达到临界水浓度(cwc)时, 自由链之间的缔合便会产生, 且存在着自由单链与胶束之间的可逆动力学平衡。继续增加体系中水的含量并超过临界浓度时, 体系变为 PS 嵌段的不良溶剂, 并使缔合结构和分子状态存在的大分子之间的动力学平衡开始向形成胶束的方向移动。随着水含量的进一步增加, 胶束核被 DMF 所溶胀的程度变小, 甚至可能变为玻璃态, 一旦大部分 DMF 从体系中被除去, 胶束将成为动力学冻结结构, 即嵌段共聚物链被“锁进”胶束, 将不存在胶束与自由单链之间的动力学平衡。

## 1.2 胶束形成的热力学

在大多数情况下, 嵌段共聚物在选择性溶剂中的胶束化遵从封闭缔合模型<sup>[1]</sup>。单分子聚合物与其多分子缔合胶束之间存在着平衡关系:



$M^{(u)}$  为单分子聚合物,  $M^{(m)}$  为  $n$  个分子缔合成的聚合物胶束。假设在不考虑胶束内部相互作用的情况下, 缔合溶液可视为理想溶液。则胶束形成的平衡常数可表示为<sup>[14,15]</sup>:

$$K_m = [M^{(m)}]/[M^{(u)}]^n = \exp(-m\Delta G / RT) \quad (1)$$

若形成的胶束尺寸是单分布的, 且具有足够大的聚集数, 胶束化自由能可表示为:

$$\Delta G \cong RT \ln(\text{cmc}) \quad (2)$$

假定缔合数  $n$  与温度无关, 由 van't Hoff 方程可得:

$$\Delta H^q \cong -RT^2 \ln(\text{cmc})dT \quad (3)$$

若认为  $\Delta H^0$  不随温度的变化而改变, 由上述关系可得:

$$\ln(\text{cmc}) \cong \Delta H^q / RT + \text{constan}$$

通过实验作  $\ln(\text{cmc}) \sim 1/RT$  图, 求其斜率得  $\Delta H^q$ 。再由(4)求得标准化熵:

$$\Delta S^q = (\Delta H^q - \Delta G^q) / T \quad (4)$$

对于不溶嵌段重复单元数较小的共聚物体系, Gao 等<sup>[10]</sup>发现分散度对 cmc 的影响是巨大的(如图 2)。在此理论处理中将此类嵌段共聚物胶束视为如同非离子表面活性剂胶束一般的单分散体系是不够严谨的。依据 Holland 和 Rubingh 表面活性剂混合胶束模型, Gao 等对于不溶嵌段重复单元数较小的共聚物体系的胶束化热力学研究作了一些有益的尝试, 并提出此时的 cmc 应根据聚合物的分散度计算得出的  $\text{cmc}_{(\text{mix})}$  (混合胶束浓度)来代替。

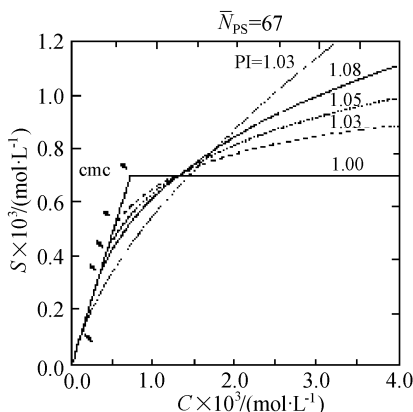


图 2 聚苯乙烯-*b*-异异戊二烯/*n*-十六烷体系中 cmc 与多分散指数之间的关系<sup>[10]</sup>

S: 单链浓度; C: 体系总浓度;  $N_{\text{ps}}$ : 共聚物中苯乙烯单元数

Fig.2 The relationship of cmc and polydispersity indexes in the poly(styrene-*b*-isoprene)/*n*-hexadecane system.

### 1.3 胶束形成的动力学

嵌段共聚物在选择性溶剂中的胶束和单分子的平衡是一动态平衡过程, 共聚物分子以一定的速率在胶束与单分子之间迁移。与表面活性剂胶束相比, 其胶束化速率常数( $k$ )不再与单分子链的扩散速率有关, 而取决于其单分子链在胶束壳中的迁移<sup>[16]</sup>。把两类不同摩尔质量、大小的胶束体系混合, 然后检测其混合后杂化胶束的出现情况, 可获得其平衡动力学的信息。胶束杂化的速率很大程度上依赖于形成两种胶束的共聚物的分子结构和溶剂的热力学性质。大多数情况下, 这一迁移速率非常慢, 当选择性溶剂对胶束核是很强的沉淀剂时, 这一迁移甚至完全被“冻结”。对于二嵌段共聚物体系, 这一平衡的建立所需的时间要小于三嵌段共聚物体系, 这是由于三嵌段共聚物所形成的胶束的核是较为“缠绕”的, 共聚物链的迁移要克服这一解“缠绕”过程。

Prochazka 等<sup>[17]</sup>在研究中采用一种嵌段共聚物分别用荧光供体(咔唑)及荧光受体(蒽)标记并形成混合胶束的体系。胶束间大分子链的迁移交换可由被标记大分子上的荧光物质从供体到受体的非发射能量转移信息而表达出来。实验证明该平衡过程非常复杂, 单体分子与胶束之间的平衡缓慢, 单体—胶束间的质量交换几率不仅与溶剂有关, 还与不溶嵌段的柔性有关。

## 2 胶束的结构

与表面活性剂胶束有着类似结构的嵌段共聚物胶束, 在其被发现时就引起了众多科学家的兴趣。表征聚合物胶束的主要手段有光散射法<sup>[1,11,14,15,18~21]</sup>、超速离心沉降法<sup>[1]</sup>、原子力显微镜法<sup>[22]</sup>、粘度法<sup>[1,23]</sup>、中子散射法<sup>[24]</sup>、小角 X 光散射法<sup>[1,25]</sup>、荧光法<sup>[6,10,17,26]</sup>、电镜法<sup>[11,26~28]</sup>等。许多科学家也曾试图在理论上建立共聚物的结构参数与有序结构之间的关系, 但直到 de Gennes 将标度理论引入这一领域才使研究迈出坚实的一步<sup>[29,30]</sup>。

### 2.1 胶束的结构

嵌段共聚物在选择性溶剂中形成的具有核壳结构的球形胶束已被证实<sup>[1,10,11,24,26]</sup>。根据溶剂的极性及其不同嵌段在溶剂中的相对溶解度, 共聚物在水性介质中形成具有疏水内核及亲水外壳的规则胶束结构, 而在低极性溶剂中将形成具有亲水内核及疏水外壳的反胶束结构<sup>[31]</sup>。嵌段共聚物的组成、摩尔质量、结构都会影响其在选择性溶剂中的胶束参数。平头胶束( $N_A \ll N_B$ ,  $N_A$  为可溶嵌段的长度;  $N_B$  为不可溶嵌段的长度)和星形胶束( $N_A \gg N_B$ )的形成则是由共聚物中两嵌段不同的聚合度决定的。通常嵌段共聚物的成核嵌段长度的增加会导致胶束聚集数的增大, 胶束尺寸的增加。另一方面, 成壳嵌段长度的增加, 使得胶束的聚集数减少, 但由于成壳嵌段的伸展, 胶束尺寸仍会有所增长。而溶剂质量的下降, 会使胶束具有更小的 cmc 值及更大的聚集数<sup>[32]</sup>。

“单分子胶束”的概念是由 Sadron<sup>[33]</sup>最先提出的。他认为一个两嵌段共聚物分子在极稀的选择溶剂中将会发生微相分离形成一个由凝胶核及溶胀外壳构成的结构。并进一步设想单分子胶束的形成是由于两嵌段不同的溶剂化能力及其之间的不相容性造成的。X 射线散射实验的结果<sup>[25]</sup>证明两嵌段聚苯乙烯-b-聚丁二烯在 *n*-庚烷中同时存在着多分子胶束和单分子共聚物, 且两物质具有相同的溶胀度, 从而证明了单分子共聚物是以单分子胶束的形式存在的。且 Bresler 等发现多嵌段共聚物在其稀溶液中更倾向于形成单分子胶束。

从胶束的形态上来说, 除了球形胶束还有棒状<sup>[32,34~38]</sup>、囊泡状<sup>[32,35~38]</sup>、复合大胶束<sup>[27,28]</sup>、“洋葱型”多层胶束<sup>[39]</sup>等多种胶束形态的存在。胶束的结构形态将随着共聚物的结构、溶液的浓度及溶剂的性质而发生变化。Leibler 等<sup>[40]</sup>在对嵌段共聚物胶束的研究中发现高浓度下存在着胶束体积分数的实验值与预测值的偏差, 并由此预测了高浓度下胶束结构形态向非球形的转变。Esienberg 在对聚苯乙烯-b-聚丙烯酸(PS-b-PAA)的胶束化研究中发现可溶嵌段(PAA)在共聚物中的含量减小时, 胶束的形状会发生巨大的变化: 从球形到圆柱形再到双层结构(泡囊和层状结构)并最终到具有亲水表面的大复合胶束。并认为这种胶束形状的转变主要是由于嵌段共聚物组成变化时, 聚苯乙烯嵌段在核中伸展程度的改变引起的<sup>[27,28,37]</sup>。

### 2.2 胶束结构的理论研究

2.2.1 胶束核结构的研究 对嵌段共聚物胶束结构的理论研究的主要目的是发现胶束的结构参数与嵌段共聚物的结构特性之间的关系。de Gennes<sup>[41]</sup>对选择性溶剂中嵌段共聚物( $N_A \ll N_B$ )胶束结构的理论分析是通过孤立胶束的自由能的最小化来实现的, 并且认为胶束化行为过程仅由胶束核/溶剂界面的形成自由能和成核嵌段的伸展自由能控制。在此基础上预测平头胶束核半径  $R_{\text{core}}$  仅与成核嵌段的分子尺寸  $N_B$  有关, 当界面能非常大时(强聚集态):  $R_{\text{core}} \propto N_B^{2/3}$ ; 当界面能较小时(弱聚集态):  $R_{\text{core}} \propto N_B^{1/2}$ 。而对于星形胶束, 则有  $R_{\text{core}} \propto N_B^{3/5}$ <sup>[42~44]</sup>。根据 Birshtein 和 Zhulina 的理论, 保持不溶性嵌段数  $N_B$  为常数, 增加可溶性嵌段数  $N_A$  胶束类型会出现平头形→双亲形→星形的变化<sup>[42]</sup>。对于处在平头胶束和星形胶束之间的双亲胶束, Whitmore 等<sup>[45]</sup>预测可溶性嵌

段对胶束核的结构也具有一定的影响,特别是共聚物分子处于可溶性嵌段的良溶剂中尤为明显,并得到其标度关系表示为:  $R_{\text{core}} \propto N_B^\alpha N_A^{-\gamma}$  其中  $\alpha, \gamma$  均与共聚物/溶剂体系有关。Nagarajan 等<sup>[46]</sup>在对聚苯乙烯-b-聚丁二烯(PS-b-PB)/庚烷及聚氧化乙烯-b-聚氧化丙烯(PEO-b-PPO)/水两体系的胶束化研究中发现前者  $R_{\text{core}} \propto N_B^{0.70} N_A^{-0.08}$ ; 而后者  $R_{\text{core}} \propto N_B^{0.73} N_A^{-0.17}$ 。两体系相比后者的  $R_{\text{core}}$  对  $N_A$  有较大的依赖性,被认为是由于水是聚氧化乙烯良溶剂的缘故。Zhang 等<sup>[11]</sup>对聚苯乙烯-b-聚丙烯酸胶束的研究也证明了标度关系  $R_{\text{core}} \propto N_B^\alpha N_A^{-\gamma}$  的合理性。

**2.2.2 胶束壳结构的研究** 在 Cogan 等<sup>[47]</sup>的研究中,发现胶束成壳嵌段的伸展程度依赖于共聚物的组成,胶束核的尺寸,聚集数、壳部分链的长度之间的相对平衡。Nagarajan 等<sup>[46]</sup>则是根据对 PS-b-PB/水体系及 PEO-b-PPO/庚烷体系的胶束化研究,给出了胶束壳厚  $D$  与嵌段长度之间的标度关系:  $D \propto N_B^{0.07} N_A^{-0.68}$  (PS-b-PB/水体系);  $D \propto N_B^{0.06} N_A^{-0.74}$  (PEO-b-PPO/庚烷体系)。通过聚苯乙烯-b-聚丙烯酸胶束的研究, Zhang 等<sup>[11]</sup>提出了胶束中成壳嵌段的伸展度及胶束核表面单位面积上的成壳嵌段数计算公式如式(5),并发现影响胶束中成壳链段的因素包括胶束核的曲率,壳部分链段的浓度,嵌段的化学性质及所处溶剂环境。

$$\text{伸展度} \% = 100 \{ [(1/r_h)_Z]^{-1} - (r_{\text{core}})_Z \} / (aN_A) \quad (5)$$

其中,  $a$  为单个完全伸展的丙烯酸重复单元长度(约 0.25nm);  $(r_{\text{core}})_Z$  为  $Z$  均核半径;  $(1/r_h)_Z$  为  $Z$  均流体动力学半径。

胶束核表面单位面积上的成壳嵌段数  $A_c(\text{nm}^2)$  则可通过式(6)得出:

$$A_c = 4\pi(r_{\text{core}})^2 / N_{\text{agg}} \quad (6)$$

其中,  $N_{\text{agg}}$  为胶束聚集数。

**2.2.3 胶束聚集数的研究** Forster 等<sup>[21]</sup>对胶束聚集数的研究表明,对于强聚集二嵌段、三嵌段共聚物体系,其胶束缔合数  $Z$  有如下关系:

$$Z = Z_0 N_A^2 N_B^{-0.8} \quad (7)$$

其中  $Z_0 = 36\pi \Delta_0^3$  ( $\Delta_0$  为胶束/溶剂体系的无因次特征堆积指数,与相互作用参数  $\chi$  及单体体积有关);  $N_A$  为不可溶嵌段的长度;  $N_B$  为可溶嵌段的长度。公式(7)的意义在于此公式不仅适用于聚合物胶束也同样适用于表面活性剂胶束体系(如图 3)。

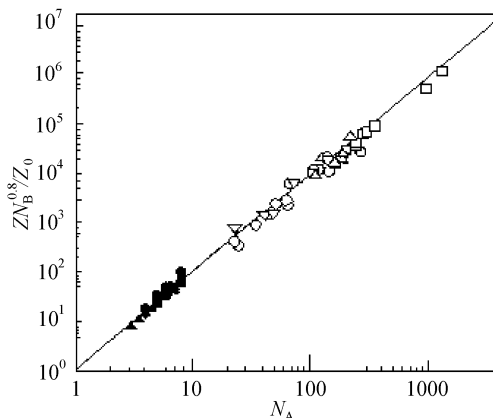


图 3 嵌段共聚物、接枝共聚物及小分子表面活性剂胶束体系胶束缔合数  $Z$  与分子参数  $N_A$  的关系图<sup>[21]</sup>

Fig.3 The relationship of the aggregation numbers  $Z$  of block polymer, graft polymer and surfactant micelles and  $N_A$

( ) 聚苯乙烯-聚-4-乙烯基吡啶/甲苯; (□) 聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸/二氧六环-水; (△) 聚甲基丙烯酸-聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸/二氧六环-水; ( ) 聚(苯乙烯/马来酸酐)-g-聚氧乙烯/水; (●) 烷基乙二醇/水; (■) 烷基溴化铵/水; (▲) 烷基磺酸盐/水; ( ) 烷基硫酸盐/水

**2.2.4 胶束结构转变的研究** 在对胶束由球形结构向非球形结构(如图 4)转变的研究中, Eisenberg 研究小组<sup>[11,27,34~36,48]</sup>处于领先地位。他们认为嵌段共聚物胶束聚集体的形态是成核嵌段在胶束核中的伸展度、核与溶剂之间的界面张力及壳内部相互作用三种作用力平衡作用的结果。同时, 这种平衡将受到聚合物嵌段长度、溶剂组成、温度及其它组分(盐、均聚物等)的影响。从热力学上讲, 伴随着共聚物链的无扰尺寸到特征胶束形状的变化, 成核嵌段在核中的伸展度也越来越高, 且这种趋势随着核与溶剂之间的界面张力的增大而加强。此过程为一熵减的过程, 因而大的球形聚集被限制。然而, 圆柱形与双层聚集允许更多链加入到结构中, 而不需要链构象的显著改变。由此可见, 核与溶剂之间的低界面能、不溶嵌段的伸展对自由能的贡献与胶束从球形到非球形的改变有巨大的关系。研究表明伴随着聚苯乙烯-*b*-聚丙烯酸胶束形状由球形→圆柱形→泡囊形的改变, PS 链的伸展度急剧下降。且这种转变仅发生在共聚物的组成中可溶性嵌段占非常少的区域, 这可能是因为非常短的嵌段长度维持的不同的溶解度是导致多种形状形成的关键因素。此外, 他们还球形→圆柱形→泡囊形的机理及动力学作了深入的研究<sup>[34~36]</sup>。

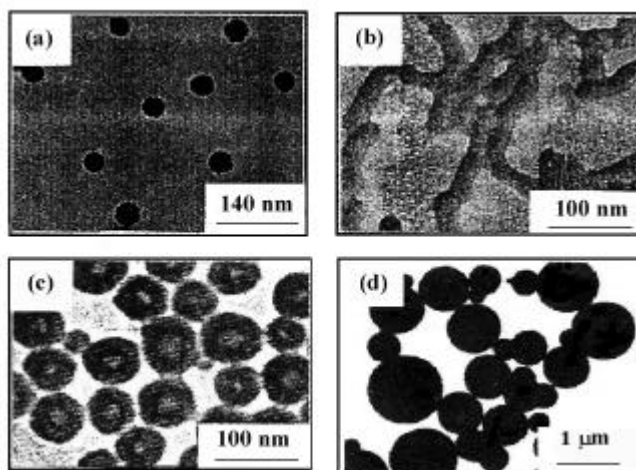


图 4 不同比例 PS-*b*-PAA 嵌段共聚物形成的平头聚集体的形态<sup>[32]</sup>

Fig.4 Multiple morphologies of crew-cut aggregates formed from PS-*b*-PAA block copolymers having different compositions<sup>[32]</sup>

(a) PS<sub>740</sub>-*b*-PAA<sub>55</sub>; (b) PS<sub>180</sub>-*b*-PAA<sub>15</sub>; (c) PS<sub>200</sub>-*b*-PAA<sub>8</sub>; (d) PS<sub>200</sub>-*b*-PAA<sub>4</sub>

虽然众多研究者对嵌段共聚物在选择性溶剂中的胶束化行进行了较为广泛和深入的研究, 并借助于数学工具对其进行了描述, 但由于聚合物结构的复杂性, 所得到的模型并不具有普遍性。联想到生物大分子各种巧妙而复杂的自组装形式, 也许通过对高分子胶束化的进一步探索会对深入理解生物体中的自组织的奥秘起到借鉴作用。

#### 参考文献

- [1] Z Tuzar, P Kratochvil. Adv. Colloid Interface Sci., 1976, 6: 201~232.
- [2] A Harada, K Kataoka. Macromolecules, 1995, 28: 5294~5299.
- [3] C Scholz, M Iijima, Y Nagasaki et al. Macromolecules, 1995, 28: 7295~7297.
- [4] Meier W. Chem. Soc. Rev., 2000, 29: 295~303.
- [5] S Y Kim, J C Ha, Y M Lee. J. Controlled Release, 2000, 65: 345~358.
- [6] M C Jones, J C Leroux. Eur. J. Pharn. Biopharm., 1999, 48: 101~111.
- [7] M Antonietti, S Forster, J Hartmann. Macromolecules, 1996, 29: 3800~3806.

- [8] M Moffitt, A Eisenberg. *Macromolecules*, 1997, 30: 4363~4373.
- [9] 何天白, 胡汉杰. 海外高分子科学的新进展. 北京: 化学工业出版社, 1997: 39~50.
- [10] Z Gao, A Eisenberg. *Macromolecules*, 1993, 26: 7353~7360.
- [11] L Zhang, R J Barlow, A Eisenberg. *Macromolecules*, 1995, 28: 6055~6066.
- [12] Z Tuzar, P Stepanek, P Kratochvil. *J. Colloid Interface Sci.*, 1985, 105: 372~377.
- [13] A S L Yeung, F C Wrank. *Polymer*, 1990, 31: 2089~2100.
- [14] 周伟平, 贺智瑞, 张 浩. *物理化学学报*, 1990, (6): 693~697.
- [15] C Price. *Pure & Appl. Chem.*, 1983, 55: 1563~1572.
- [16] B A Noskov. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2002, 95: 237~293.
- [17] K Prochazka, B Bednar, E Mukhtar et al. *J. Phys. Chem.*, 1991, 95: 4563~4568.
- [18] Y Sato, A Hashidzume, Y Morishima. *Macromolecules*, 2001, 34: 6121~6130.
- [19] Z Zhou, B Chu, J. *Colloid and Interface Sci.*, 1988, 126: 171~180.
- [20] B J Berne, R Pecoba. *Dynamic Light Scattering with Applications to Chemist Biology and Physics*, John Wiley & Son, inc., 1976.
- [21] S Forster, M Zisenis, E Wenz. *J. Chem. Phys.*, 1996, 104: 9956~9970.
- [22] T Sanji, Y Nakatsuka, S Ohuishi. *Macromolecules*, 2000, 33: 8524~8526.
- [23] C Price, D Woods. *Polymer*, 1974, 15: 389~392.
- [24] Y Liu, S H Chen, J S Huang. *Macromolecules*, 1998, 31: 2236~2244.
- [25] J Plestil, J Baldrian. *Makromol. Chem.*, 1975, 176: 1009~1028.
- [26] S E Webber. *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102: 2618~2626.
- [27] L Zhang, K Yu, A Eisenberg. *Science*, 1996, 272: 1777~1779.
- [28] L Zhang, A Eisenberg. *Science*, 1995, 268: 1728~1731.
- [29] 杜尚安. 高分子化学与物理专论. 广州: 中山大学出版社, 1984: 139~152.
- [30] D Thirumalai. *Theor. Chem. Acc.*, 2000, 103: 292~293.
- [31] F M Pavel, R A Mackay. *Langmuir*, 2000, 16: 8568~8574.
- [32] M Moffitt, K Khougaz, A Eisenberg. *Acc. Chem. Res.*, 1996, 29: 95~102.
- [33] C Sadron. *Pure & Appl. Chem.*, 1962, 4: 347~362.
- [34] S E Burke, A Eisenberg. *Langmuir*, 2001, 17: 6705~6714.
- [35] Y Yu, L Zhang, A Eisenberg. *Macromolecules*, 1998, 31: 1144~1154.
- [36] L Chen, H Shen, A Eisenberg. *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103: 9488~9497.
- [37] L Zhang, A Eisenberg. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118: 2168~3181.
- [38] J C M van Hest, D A P Delnoye, M W P L Baars. *Science*, 1995, 268: 1592~1594.
- [39] K Prochazka, M T J artin, S E Webber et al. *Macromolecules*, 1996, 29: 6526~6530.
- [40] L Leibler, H Orland, J C Wheeler. *J. Chem. Phys.*, 1983, 79: 3550~3557.
- [41] P G de Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. New York: Cornell University Press, 1979: 98~127.
- [42] E B Zhulina, T M Birshtein. *Vysokomol. Soedin.*, 1985, 27: 511~517.
- [43] T M Birshtein, E B Zhulina. *Polymer*, 1984, 25: 170~177.
- [44] T M Birshtein, Z E B hulina. *Polymer*, 1989, 30: 1453~1461.
- [45] M Whitmore, J Noolandi. *Macromolecules*, 1985, 18: 657~665.
- [46] R Nagarajan, K Ganesh. *J. Chem. Phys.*, 1989, 90: 5843~5856.
- [47] K A Cogan, A Gast, Capel M. *Macromolecules*, 1991, 24: 6512~6520.
- [48] L Zhang, A Eisenberg. *Macromolecules*, 1996, 29: 8805~8815.