

嵌段共聚物自组装及其在纳米材料制备中的应用(下)

袁建军¹, 程时远¹, 封麟先²

(1. 湖北大学化学与材料科学学院, 武汉 430062;

2. 浙江大学高分子科学研究所, 杭州 310027)

摘要:嵌段共聚物可以自组装形成丰富的有序微结构。这些微结构可以拥有各种不同的几何形态和晶体/准晶结构及宽泛的尺寸选择性, 而且具有良好的可控性及相对容易的加工方法。利用嵌段共聚物这种自组装特性来制备一些利用传统技术难以获得的纳米材料(如功能纳米材料、纳米结构材料、模板材料、介孔固体等)及微米/亚微米微结构材料(如光子晶体等), 具有优越性。这些材料将在信息技术、生物医学、催化等领域取得应用。

关键词:嵌段共聚物; 纳米材料; 光子晶体; 自组装

有序微结构材料的制备在材料科学领域内一直倍受关注^[1], 尤其是以光电子信息技术为主要特征的当今时代。有序微结构材料是光电子信息技术的核心和基础性材料之一, 如模板材料、纳米材料、介孔固体以及光子晶体等。方便、可控地制备预定结构的这些微结构材料, 迄今为止仍具有困难, 有的甚至尚无法制备。嵌段共聚物可以自组装形成丰富的有序微结构^[2]。这些微结构可以拥有各种不同的几何形态和晶体/准晶结构及宽泛的尺寸选择性, 而且具有良好的可控性及相对容易的制备方法。通常, 嵌段共聚物自组装形成微结构的几何尺寸可以在约 5~100nm 之间调控。采用适当的材料及分子设计方法, 则其有序微结构的尺寸可以继续增大, 乃至微米级。这一尺寸范围非常重要, 它正好填补了传统的从大到小的微结构加工方法(如光刻)与大分子自组装能形成的结构尺寸的空白地带。而这一尺寸空白地带却是科学技术发展到今天最为重要的尺寸地带, 它有两个典型的物理特征, 其一是当尺寸大于几个纳米, 同时又小于一百个左右纳米的尺寸范围, 也即通常讲的纳米材料^[3]。这一尺寸正好与电子的物理特征尺寸如德布罗意波长相当, 电子在这样的微结构材料中的物理行为与在通常材料中的行为发生了非常大的变化, 体系通常都会显示小尺寸效应、量子隧道效应及表/界面等效应, 从而在微电子领域内得到重要的应用; 其二是大于 100nm 而小于微米级, 这一尺寸正好与一般可见光、红外及紫外光的波长量级相当, 该尺寸范围的一维、二维及三维有序微结构即为该波段光的光子晶体^[4]。这类新型材料可以对光子流进行调控, 类似与纳米超晶格对电子的调控, 从而有望实现一束光对另一束光的处理, 将为利用光来传递和处理信息提供材料基础^[5]。

迄今为止, 人们已经利用自组装嵌段共聚物制备了各种不同形态及有序的功能纳米材料、纳米结构材料、介孔陶瓷, 以及用于纳米刻蚀模板和有机光子晶体的制备。下文主要综述了自组装嵌段共聚物应用于以上几方面的进展。

作者简介:袁建军(1972—), 男, 1999年毕业于湖北大学化学与材料科学学院, 同年, 考入浙江大学高分子科学与工程系, 在导师封麟先教授和程时远教授的指导下攻读博士学位。主要研究方向为: 新型聚合物的分子设计及用于功能组装体系的构建。

1 功能纳米材料

利用嵌段共聚物自组装的特性可以制备具有光、电、磁及生物功能的纳米材料,如金属或半导体纳米粒子、有机光电纳米材料及生物医用材料等。

1.1 金属/半导体纳米粒子

金属/半导体纳米粒子的性质既不同于其本体材料,又不同于其单个原子的性质,表现出特殊的光、电、磁、吸附及催化性质。当前,制备尺寸、形态均一的金属/半导体纳米粒子仍是材料科学面临的挑战之一。通常,可以采用物理的(如分子束外延、喷涂沉积及电子束刻蚀等)或化学的方法。传统的化学方法主要是通过溶液中反应来制备,常常加入一些稳定剂(如表面活性剂、聚合物等)来调节体系的成核与增长^[6]。然而,这样的方法常常需要大量的稳定剂,而且需要非常低的原位浓度,后续浓缩过程常常导致体系不稳定以致大的凝集体生成。为此,研究者发展了在空间受限的几何尺寸内合成尺寸和形态都较为均一的纳米粒子,如囊泡、反胶束、分子筛、Sol-gel(溶胶-凝胶)及LB膜^[6]。嵌段共聚物能形成尺寸和形态均一的、形态信息丰富的自组装纳米结构^[2],并且具有良好的可控性和方便的加工性。自组装嵌段共聚物用于金属/半导体纳米粒子的可控制备是上述技术的进一步发展。

在过去的十余年里,人们发展了很多种类的嵌段共聚物以及采用不同的无机前体,进行不同金属/半导体纳米粒子的可控合成,其主要工作总结于表1。同时,研究者也针对各自不同的体系发展了不少的合成技术,以获得最佳的结果。概括起来,其合成技术如图1所示。主要包括五步:单体聚合成嵌段共聚物(Polym)、无机前体的装载(Ld)、体系的胶束化(Mic)、无机前体的化学转化(CT)、体系的成核与增长(N&G)以及体系粒子的有序化(Ord)。其中无机前体可以装载在单体上、聚合物嵌段上、胶束内及有序化的胶束内,依体系的不同而采用不同的装载方式。要形成稳定的金属/半导体纳米粒子,必须满足两个条件:提供聚合物/无机微相界面足够的粘接力(对亲和无机前体的嵌段进行适当的分子设计);聚合物基质必须提供足够的稳定性及机械性质(对另一嵌段进行适当的分子设计)。

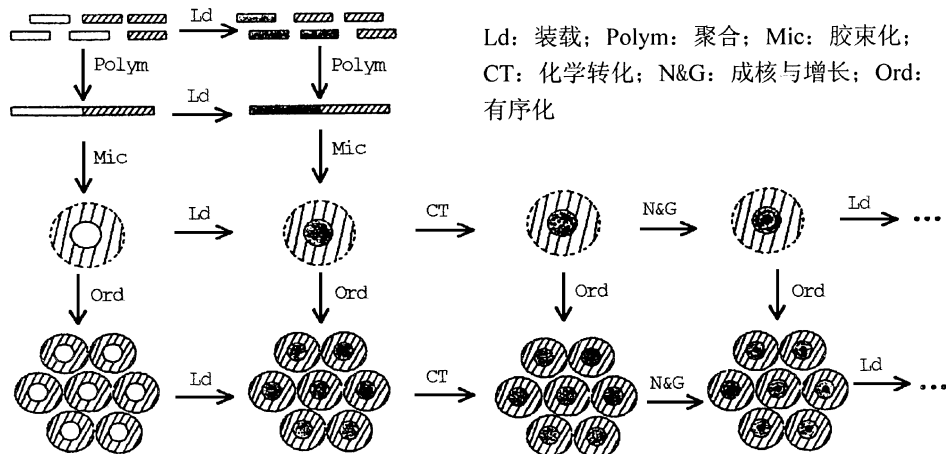


图1 两亲嵌段共聚物用于金属/半导体纳米粒子的制备技术

表 1 一些典型的采用自组装嵌段共聚物制备金属/半导体纳米粒子体系

纳米粒子	无机前体	嵌段共聚物	参考文献
Fe ₂ O ₃	FeCl ₂	PI-PCEMA-PtBA	7
CdS	Cd(OAc) ₂	PS-PAA	8
PbS	Pb(C ₇ H ₉ CH ₂ C ₅ H ₄) ₂	PNB-P(Pb(C ₇ H ₉ CH ₂ C ₅ H ₄) ₂)	9
ZnS	bTAN(ZnPh) ₂	PMTD-P(bTAN)	10
ZnF ₂	bTAN(ZnPh) ₂	PMID-P(bTAN)	10
Pt	H ₂ PtCl ₆	PS-PEO/MAA	11
	Pt(Cp ^N)Me ₃	P[Pt(Cp ^N)Me ₃]-PMTD	12
Zn	ZnCl ₂	PS-PB	13
Au	HAuCl ₄	PS-PB	13
	HAuCl ₄	PS-P2VP	14
	Au(PMe ₃)Me	PNORPHOS-PMTD	12
	HAuCl ₄	P[Fe(C ₅ H ₄ COOC ₇ H ₉)]-	15
		P[Fe(C ₅ H ₄ CH ₂ COOC ₇ H ₉)]	
	HAuCl ₄	PS-PEO/MAA	11
	Au	PS-P2VP	16
Cu	Cu(ClO ₄) ₂	PS-PB	13
			10
Pd	Pd(Cp ^N)PA	P[Pd(Cp ^N)PA]-PMTD	12
	Pd(OAc) ₂	PS-PB	13
	PdCl ₂ /Pd(OAc) ₂	PS-PEO/MAA	11
	(CH ₃ CN) ₂ PdCl ₂ /(PPh ₃)PdCl ₂	PS-PPH	17
Rh	Rh(OAc) ₂	PS-PB	13
Co	CoCl ₂ ·Co(CO) ₈	PS-P4VP	18
Ag	Ag(COD)(Hfacac)	PNORPHOS-PMTD	12, 19
	AgNO ₃	PS-PB	13
	AgAc	PS-P2VP	20

PI:聚异戊二烯;PCEMA:聚甲基丙烯酸-2-肉桂酰乙酯;PtBA:聚丙烯酸特丁酯;PS:聚苯乙烯;PAA:聚丙烯酸;PNB:聚降冰片烯;bTAN:2,3-反-双(特丁基酰胺基甲基降冰片烯);PMTD:甲基四环十二烯;P(bTAN):聚(2,3-反-双(特丁基酰胺基甲基降冰片烯));PEO:聚氧乙烯;Pt(Cp^N)Me₃:内-2-环戊二烯基甲基降冰片烯-5-烯基-三甲基铂;P(Pt(Cp^N)Me₃):聚(内-2-环戊二烯基甲基降冰片烯-5-烯基-三甲基铂);PMAA:聚甲基丙烯酸;PB:聚丁二烯;P2VP:聚 2-乙烯基吡啶;PNORPHOS:二环[2.2.1]己-5-烯-2,3-双(二苯基膦);Pd(Cp^N)PA:内-2-环戊二烯基甲基降冰片烯-5-烯基-1-苯基烯丙基钯;P[Pd(Cp^N)PA]:聚(内-2-环戊二烯基甲基降冰片烯-5-烯基-1-苯基烯丙基钯);PPH:聚乙烯基三苯基磷;P4VP:聚 4-乙烯基吡啶;COD:环辛二烯;Hfacac:六氟代乙酰基丙酮。

1.2 有机光电纳米材料

有机固体的光电性质已经引起学术界广泛的兴趣,而且在高技术领域内取得了重要的应用^[21]。导电聚合物作为有机固体家族中的一员,引起了人们很大的兴趣。在导电聚合物的分子设计过程中,研究者也应用了嵌段共聚的思想。目前文献报道的导电聚合物基嵌段共聚物主要有PPV(聚对苯乙烯)-b-PEO(聚氧乙烯)^[22]、PPV-b-PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)^[23]、PA(聚乙炔)-b-PS(聚苯乙烯)^[24]、PI(聚异戊二烯)-b-PPE(聚亚苯基亚乙炔)-b-PI和PPE-PI^[25]、PS-b-PTH(聚噻吩)-b-PS^[26]、PS-b-PTH^[27]、PS-b-PPP(聚对苯)^[28]等。另外,Fréchet^[29]等人还合成了一 PTH 为核、聚苯甲醚为壳的三嵌段树枝状聚合物;Pan^[30]报道了其中一个嵌段为具有非线性光学性质的嵌段共聚物;Jesus^[31]采用磺化的 PS-b-PE/PP(聚乙烯/丙烯)嵌段共聚物使吡咯在体系中原位聚合,自组装形成导电纳米复合材料。

导电聚合物基嵌段共聚物中,传统聚合物嵌段的存在,有效的改善了体系的溶解性和加工性。事实上,导电聚合物基嵌段共聚物体系,给人们带来的可能远非改善了的溶解性和加工性等。嵌段共聚物的微相分离会使体系构筑成导电聚合物纳米微区与传统聚合物微区的有序堆积。正如传统的金属/半导体体系,当其尺寸降低到纳米尺度时,会表现出一些既不同于本体、又不同于单个的原子的性质,对于导电聚合物,其体系的物理行为是否具有尺寸、形态及超晶格的依赖性,导电聚合物基嵌段共聚物体系将会促使人们去理解这一想法。

有趣的是 Heischkel^[32] 最近报道了一种非常特殊的 ABC 三嵌段共聚物,他们是为制备有机发光二极管(LED)而设计的这种嵌段共聚物。其中 A 为具有空穴传输性质的嵌段,C 为具有电子传输性质的嵌段,B 为生色嵌段。对于有机 LED,在发光层的两侧,通常要分别嵌入空穴传输层和电子传输层,以提高体系的发光效率。根据 Heischkel 所设计的集空穴传输和电子传输及发光功能于一体的嵌段聚物,有可能制备单层的有机 LED。Stupp 也报道了含有 PPV 的嵌段共聚物^[33],以及 ABC 三嵌段共聚物,其中 A 为具有空穴传输性质的三苯基胺(TPAs),B 为 PEO,C 为 PPV。

Ward^[34] 报道了将 CNA(2-氯-4-硝基苯胺)分子通过与 PEO 链形成氢键组装进 PEO 基嵌段共聚物[PS-PEO、PEE(聚乙烯基乙烯)-PEO、PE/PP-PEO],形成了 CNA 与 PEO 的硬的结晶分子复合微区与另一无定型聚合物微区有序堆积的高级有序光电材料。CNA 分子由于受到体系 PEO 链及微结构的限制,取向后,重新取向受到限制(图 2);再者,含有 CNA 分子的微区,由于嵌段共聚物的微相分离,在外场作用下,微区本身可以取向。两种因素都会提高 CNA 材料的 SHG(二次谐波发生)效率。

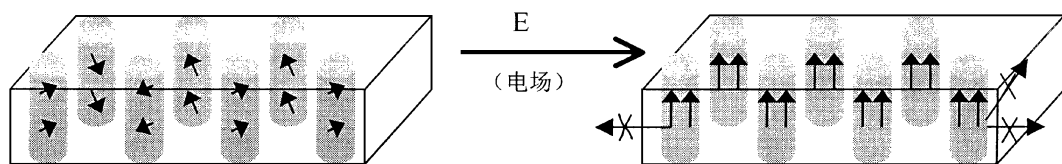


图 2 用自组装嵌段共聚物构筑的 PEO 微区内 CNA 分子的取向及取向后重新取向的受限

1.3 生物医用材料

利用嵌段共聚物能够自组装形成特定纳米结构的特性来设计生物医用材料具有重要意义。研究最多的也较早的当为嵌段共聚物胶束做药物输送材料。最近自组装嵌段共聚物也被应用于组织工程和生物矿化中。

嵌段共聚物胶束具有高的结构稳定性、较为清晰的核/壳相分离、纳米级的尺寸(10~100nm)以及低的 CMC(临界胶束浓度)值,这些特性都给作为药物输送带来了方便,而且药物可以通过物理的非化学键作用溶解进胶束以及化学键合进胶束。同时通过适当的分子设计,还可以使药物具有靶向作用,这在抗癌药物的输送中尤其意义显著。80 年代中期, Ringstorf^[35] 实验室首先报道了嵌段共聚物胶束用做药物载体,之后有不少研究小组介入到该领域。所采用的嵌段共聚物主要考虑到其组织和生物相容性要好,如聚氨基酸和 PEO 的嵌段共聚物^[36,37]、PEO-*b*-PPO(聚氧丙烯)-*b*-PEO^[37]、功能化的 PLA(聚乳酸)-*b*-PEO^[38,39]、两个嵌段均为氨基酸的嵌段共聚物^[40]等。关于嵌段共聚物胶束作为药物输送载体,尤其是靶向给药,Kakanov^[41]和 Yokoyama^[37]已作过简要述评。

生物矿化材料如骨、牙齿、珍珠、贝壳等,是生物陶瓷和生物高分子在特定的生物条件下组装而成的复合材料。它比人工材料极高的强度、非常好的断裂韧性、好的减震性能及优异的表面光洁

度^[42]。最近人们开始模拟生物矿化,以实现新的材料制备策略。Marentetto^[43]采用 PMAA(聚甲基丙烯酸)-*b*-PEO,在水介质中诱导 CaCO_3 的结晶,以期模拟生物矿化过程。Sedlak^[44]也报道了类似的思想。

Otsuka^[45]报道了嵌段共聚物在组织工程中的应用。该小组合成了反应性 PLA-*b*-PEO,通过反应性基团使特定的蛋白质或多肽固定在体系经自组装而形成的特定形态的纳米 PEO 微区上,以寻求其在组织工程中的应用。另外,Li^[46]采用 ATRP(原子转移自由基聚合)技术合成了含有糖的嵌段共聚物,利用其自组装特性以期作为研究细胞和磷脂相互作用的模型。Loos^[47]也报道了生物高分子直链淀粉与 PS 的嵌段共聚物。

2 纳米结构材料

纳米结构材料的制备兼具学术及应用价值,如碳纳米管的发现及广泛引起的兴趣^[48],人们可以在这些纳米管中填充一些金属或金属氧化物及生物大分子如蛋白质等,以取得深入应用。嵌段共聚物可以自组装形成丰富的纳米结构材料。Liu^[49]的研究小组有出色而全面的工作。他们采用活性阴离子聚合的方法合成了 PI(聚异戊二烯)/PCEMA(聚甲基丙烯酸-2-肉桂酰乙基酯)/P*t*BA(聚丙烯酸特丁酯)的二及三嵌段共聚物,其中,PI 嵌段上的双键,可以羟基化使其亲水;PCEMA 嵌段上的双键可以进行光交联;P*t*BA 嵌段可以水解成 PAA(聚丙烯酸),PAA 亲水。正是基于这样的分子设计思想,以及采用适当的实验技术,他们制备了纳米通道^[50]、纳米纤维^[51]、空的纳米球^[52]、薄形的纳米球^[53]、纳米孔^[54]以及纳米管^[55]。Jenekhe 和 Chen 采用特定的刚柔嵌段共聚物在选择性介质中自组装,制备了直径大于几个微米的空的球形胶束,采用适当的处理手段,会形成均一的有序大孔材料^[56]。另外,Wooley 等^[57]也利用二嵌段共聚物自组装制备了空的纳米球,以及 Eisenberg 小组^[58]发现 PS-PEO 嵌段共聚物在水介质中自组装形成了纳米管。

3 纳米刻蚀模板

微加工技术被认为是现代科学技术的核心技术之一,它支载着以微电子和光电子为基础的信息技术。目前,制备微电子和光电子器件所采用的微加工技术通常都为光刻技术。然而,传统的光刻技术由于光的衍射效应,已被普遍认为接近其极限^[59]。尽管采用波长更短的光源,在理论上会进一步降低刻蚀线宽,但相应的光刻胶及相关技术尚存在实际上的困难。这不能满足人们对信息技术更快、更集成、更小及更廉价的愿望,故近年来材料科学家提出了一些非传统的微结构材料的制备方法^[60],如软刻蚀、自组装等,以期获得等于或小于 100nm 的微结构。

人们试图利用嵌段共聚物自组装有序纳米微结构作为刻蚀模板,较为方便地制备纳米级的微结构材料。虽然自组装嵌段共聚物刻蚀模板尚不能制备象类似于微电子芯片那样复杂的图样,但是对于那些仅需要在表面有一个微区的周期性阵列的技术应用^[61],如表面紧密堆积的磁性微区材料、以 DNA 电泳介质合成的二维电子气以及量子点等,仍具有巨大的商业价值。

不对称 PS/PB(聚丁二烯)嵌段共聚物的自组装薄膜首先被用做制备纳米刻蚀模板。Chaikin^[61,62]等人采用不对称 PS-PB 二嵌段共聚物,通过自组装薄膜作为模板,制备了尺寸小于 30nm 的有序周期微结构。他们采用反应性离子刻蚀(RIE)的方法,把模板上的图案转移到氮化硅基质上,成功地得到了在每平方米氮化硅基质上,周期阵列 10^{11} 个洞的图案。通过适当的 OsO_4 染色及 RIE 技术,使 PS 对经染色的 PB 微区的刻蚀选择性达到 2:1 的较好效果。Aksay^[63]小组选择了

不对称 PS-PB-PS 三嵌段共聚物自组装薄膜作为纳米刻蚀模板,与 Chaikin^[62]的工作所不同的是他们把 PB 嵌段羟基化,然后在羟基化了的 PB 微区内装载了钛酸钡前体,以提高刻蚀的选择性。

Spatz^[64]小组报道了采用 PS-P2VP(聚 2-乙烯基吡啶)在云母表面上薄膜自组装,然后使 Ti 在 PS 微区上选择性增长,以提高刻蚀选择性。稍后,他们^[65]又设计了用 PS-P2VP 在选择性溶剂中自组装形成 1~12nm 大小的胶束,在该胶束中装载了过渡金属金盐。通过使基质板在胶束溶液中类似与 LB 技术以一定速度拉出(图 3),制备了均一金属颗粒以准六方图样阵列,其晶格尺寸在 20~200nm 之间。过渡金属金盐的存在使得 RIE 的选择性更好。

最近, Lammertink^[66]等人利用有机/有机金属嵌段共聚物的自组装薄膜作为纳米刻蚀的模板。其中有机金属嵌段为二茂铁和硅的聚合物,由于硅和铁原子在有机金属微区内的存在有效的提高了 RIE 的选择性。与其它几类自组装嵌段共聚物薄膜做纳米刻蚀模板相比,它具有一步完成的优点,不需要经过另外的步骤在自组装嵌段共聚物薄膜中引入金属原子以提高刻蚀的选择性。

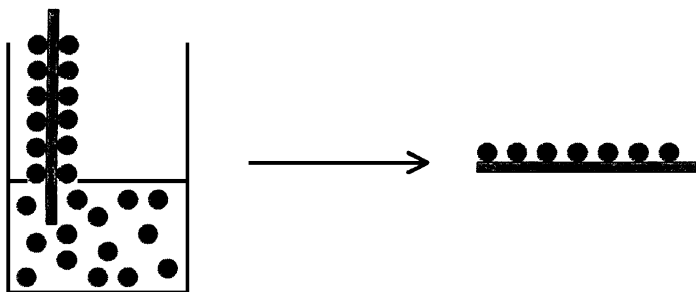


图 3 采用装载了贵金属金的嵌段共聚物胶束制备高选择性纳米刻蚀模板技术

4 纳米多孔硅

多孔硅在催化、分离及发光方面有着重要的应用。目前,人们更倾向于制备孔径在 2~50nm,而且孔径均一,具有一定的长程有序性的纳米多孔硅。多孔硅的制备通常采用具有一定介相结构的表面活性剂溶液作为模板,然后结合 Sol-gel 技术制备而成^[67]。其中关键的步骤是作为模板材料的表面活性剂的选择,以及其在选择性介质中自组装缔合行为。过去,人们大多采用小分子表面活性剂,所制备的多孔硅的孔径通常都小于 8nm,且硅墙(孔壁厚度)的厚度太薄,以致难以支撑起一个大孔的网络,即机械性能较差。自组装嵌段共聚物的采用大大改善了多孔硅的制备^[68]。首先它可以制备孔径范围更宽的纳米多孔硅(2~50nm 甚至更宽),而且能使体系内硅墙的厚度增大,改善了体系的机械性能;其次,相对于传统的小分子表面活性剂它具有更好的可调控性及更丰富的有序行为,通过对嵌段共聚物进行适当的分子设计及一定的体系设计,可以制备出种类繁多的纳米多孔硅;第三,嵌段共聚物相对于小分子表面活性剂高的分子量,使其在选择性介质中的缔合动力学更慢,这非常有利于后续的 Sol-gel 步骤的顺利进行。

目前,文献已报道了采用 PS-PEO^[68]、PB-PEO^[69]、PEO-PPO-PEO^[70,71]、PPO-PEO-PPO 和 (PEO)_n-(PPO)_n^[72]、PI-PEO^[73]、PE/PB-PEO^[74]、磺化 PS-PEE 和 P2VP·HCl-PB^[75] 等嵌段共聚物在选择性介质中自组装作为纳米多孔硅制备的模板材料。如对于 PI-PEO^[73] 体系的研究,已经发现了诸如球、棒、层、反向棒及螺旋等丰富的有序结构,这些结构作为模板所制备的纳米多孔硅将具有更为丰富的物理行为。另外, Zhao^[70]等采用 PEO-PPO-PEO 作为模板材料,制备了有序六方多

孔硅,其孔径在 $5\sim 30\text{nm}$ 之间可调,体系硅墙的厚度在 $3\sim 5\text{nm}$ 之间。

5 光子晶体

将具有不同介电常数的介质材料在空间以光波长量级的周期有序排列,便形成光子晶体^[76,77]。光子晶体的概念是1989年由Yablonovitch^[76]提出的。光子晶体对光子流的作用类似于半导体超晶格对电子的作用。光子具有比电子更快的传输及处理信息的速度,而且光子彼此之间不存在相互作用。因此光子晶体作为一类新的光电子材料,倍受人们关注。目前,人们已经将光子晶体应用于三维光子晶体天线、无阈值激光器及激光二极管、高性能光子晶体光过滤器、单频率光全反射镜、光波导以及光子晶体谐振腔^[5]。

目前,制备光子晶体主要采用微加工的方法^[77]。然而,微加工技术制备在可见光及更短波长范围内的光子晶体时,尤其是三维光子晶体比较困难^[4]。最近,人们发展了自组装胶体结晶^[78]及自组装人工乳白^[79]制备在可见光波段范围内的三维光子晶体,但制备过程中,动力学的控制是一个难点。

嵌段共聚物能够自组装形成一维、二维及三维的周期性微结构,且具有方便的可调可控性^[2],利用自组装嵌段共聚物来制备可见光及更短波长范围的光子晶体,无疑具有优越性。Jenekhe和Chen^[56]合成了一种特殊的刚柔二嵌段共聚物,使该共聚物在柔性嵌段PS的选择性溶剂中胶束化,发现形成了尺寸、形态都均一的大至几个微米的空的球形胶束,然后在适当的条件下蒸发掉溶剂,便得到了固体的大孔材料,可用做光子晶体。与Jenekhe和Chen不同,Thomas^[80]选择了传统的嵌段共聚物,通过与适当的均聚物共混来制备光子晶体。他们选择了对称PS-*b*-PI二嵌段共聚物和PS和PI均聚物的共混体系,

其共混重量比例分别为2:1:1。共混体系中,PS和PI均聚物可溶胀PS-*b*-PI嵌段共聚物自组装微区^[81],使体系的有序周期增大至光子晶体的要求。经过一定的退火处理,三元共混体系自组装形成了一个层周期的一维光子晶体。其光谱图见图4。可以看出,在 $400\sim 550\text{nm}$ 波长的范围内,光子晶体表现了对入射光大的反射;而在 $300\sim 550\text{nm}$ 波长的范围内,则表现了低的透射。TEM表征该光子晶体的结构,发现其周期为 130nm 。

5 结束语

嵌段共聚物由于其丰富的自组装特性,将赋予上述纳米材料及光子晶体更加优化的制备技术。这些材料将在信息、生物医学、催化等领域得到重要应用。嵌段共聚物本身自组装物理行为的进一步理解、对即定嵌段共聚物进行适当剪裁和修饰、及引入弱相互作用构筑嵌段共聚物新体系,都会促使自组装嵌段共聚物在纳米材料及其它微结构材料如光子晶体等的制备中发挥更大的作用。

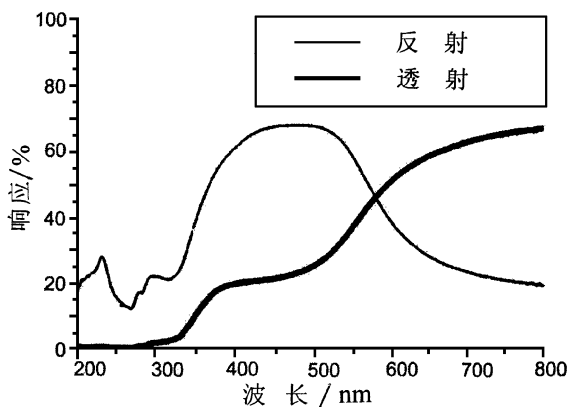


图4 采用自组装嵌段共聚物制备的一维光子晶体的光谱图

参考文献:

- [1] Zhu Y Y, Ming N B. *Optical and Quantum Electronics*, 1999, 31, 1093~1128.
- [2] Fridrickson G H, Bates F S. *Annu Rev Mater Sci*, 1996, 26, 501~550; Bates F S, Fridrickson G H. *Annu Rev Phys Chem*, 1990, 41, 525~557; Chu B. *Langmuir*, 1995, 11, 414~421; Matsen M W. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 1998, 3, 40~47.
- [3] 张立德, 牟季美. *纳米材料与纳米结构*. 北京: 科学出版社, 2001.
- [4] Campbell M, Sharp D A, Hawison M T, et al. *Nature*, 2000, 404, 53~56.
- [5] 万均, 张淳, 王灵俊, 资剑. *物理*, 1999, 28, 393~398; 张光寅. *物理*, 2000, 29, 591~596.
- [6] Forster S, Antonietti M. *Adv Mater*, 1998, 10, 195~217, and references in.
- [7] Underhill R S, Liu G. *Chem Mater*, 2000, 12, 2082~2091.
- [8] Moffitt M, McMahon L, Pessel V, Eisenberg A. *Chem Mater*, 1995, 7, 1185~1192.
- [9] Sankaran V, Cummins C C, Schrock R R, et al. *J Am Chem Soc*, 1990, 112, 6858~6859.
- [10] Yue J, Sankaran V, Cohen R E, Schrock R R. *J Am Chem Soc*, 1993, 115, 4409~4410.
- [11] Mayer A B R, Mark J E. *Colloid Polym Sci*, 1997, 275, 333~340.
- [12] Cohen R E, Clay R T, Ciebień J F, Sohn P H. In *Polymeric Materials Encyclopaedia*, Ed By Salame J C, Vol 1 CRC Press, 1996, 4143~4149.
- [13] Antioietti M, Forster S, Hartmann J, Oestreich S. *Macromolecules*, 1996, 29, 3800~3806.
- [14] Spatz J P, Sheiko S, Moller M. *Macromolecules*, 1996, 29, 32220~3226; Selvan S T, Hayakawa T, Nogami M, Moller M. *J Phys Chem B*, 1999, 103, 7441~7448; Selvan S T. *Chem Commun*, 1998, 351~352; Selvan S T, Spatz J P, Clok H A, Muller M. *Adv Mater*, 1998, 10, 132~134; Spatz J P, Mo^βmer S, Moller M. *Angew Chem Int Engl Ed*, 1996, 35, 1510~1512.
- [15] Watson K J, Zhu J, Nguyen S B T, Mirkin C A. *J Am Chem Soc*, 1999, 121, 462~463.
- [16] Lin B, Morkved T L, Meron M, et al. *J Appl Phys*, 1999, 85, 3180~3184.
- [17] Chernyshov D M, Bronstein L M, Borner H, et al. *Chem Mater*, 2000, 12, 114~121.
- [18] Platonova O A, Bronstein L M, Sododovnikov S P, et al. *Colloid Polym Sci*, 1997, 275, 426~431.
- [19] Chan Y N, Schrock R R, Cohen R E. *J Am Chem Soc*, 1992, 114, 7295~7296.
- [20] Ishizu K. In *Polymeric Materials Encyclopaedia*, Ed By Salame J C, Vol 1 CRC Press, 1996, 783~789.
- [21] 朱道本, 王佛松. *有机固体*. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
- [22] Wang H, Yu L. *Polym Prep*, 1999, 40(2), 1072~1073; Shen J C, Sun J Z, Xiang H M, Zhang X. *Prepr Of 6th Pacific Polym Conference*, 1999, Guangzhou, P226~226.
- [23] Li W, Morkved T L, Maddux T, et al. *Polym Prep*, 1997, 38(2), 662~663.
- [24] Wu C, Niu A, Leung L M, Lam T S. *J Am Chem Soc*, 1999, 121, 1954~1955.
- [25] Kukula H, Ziener U, Schops M, Godt A. *Macromolecules*, 1998, 31, 5160~5163.
- [26] Hempenius M A, Langeveld-Voss B M W, van Haare J A E H, Janssen R A J, Sheiko S S, Spatz J P, Moller M, Meijer E W. *J Am Chem Soc*, 1998, 120, 2798~2804.
- [27] Li W, Maddux T, Yu L. *Macromolecules*, 1996, 29, 7329~7334.
- [28] Wldawski G, Rawlso M, Francois B. *Nature*, 1994, 369, 387~389, and referencers in.
- [29] Malenfant R R L, Groenedaal L, Frechet J M J. *J Am Chem Soc*, 1998, 120, 10990~10991.
- [30] Pan J, Warner W, Dalton L, Hogen-Esch T E. *Polym Prep*, 1998, 39(2), 576~577.
- [31] Jesus M C, Weiss R A, Hahn S F. *Macromolecules*, 1998, 31, 2230~2235.
- [32] Heischkel Y, Schmidt H W. *Macromol Chem Phys*, 1999, 199, 869~880.
- [33] Tew G N, Li L M, Stupp S I. *J Am Chem Soc*, 1998, 120, 5601~5602; Tew G N, Pralle M U, Stupp S I. *J Am Chem Soc*, 1999, 121, 9852~9866; Tew G N, Pralle M U, Stupp S I. *Angew Chem Int Engl Ed*, 2000, 39, 517~521.

- [34] Evans C C, Bates F S, Ward M D. *Chem Mater*, 2000, 12, 236~249.
- [35] Patten M K, Llyod J B, Horpel G, Ringstorf H. *Makromol Chem*, 1985, 186, 725~733.
- [36] Harada A, Kataoka K. *Macromolecules*, 1998, 31, 288~294.
- [37] Yokoyama M. In *Polymeric Materials Encyclopaedia*, Ed By Salame J C, Vol 1 CRC Press, 1996, 754~757.
- [38] Nagasaki Y, Okada T, Scholz C, et al. *Macromolecules*, 1998, 31, 1473~1479.
- [39] Iijima M, Nagasaki Y, Okada T, et al. *Macromolecules*, 1999, 32, 1140~1146.
- [40] Minoura N, Higuchi M. *Macromolecules*, 1997, 30, 1023~1027.
- [41] Kabanov A V, Alakhov V Y. In *Polymeric Materials Encyclopaedia*, Ed By Salame J C Vol 1 CRC Press, 1996, 757~760.
- [42] 崔福斋, 冯庆珍. *生物材料学*. 北京: 科学出版社, 1997.
- [43] Marentetto J M, Norwig J, Stockelmann E, et al. *Adv Mater*, 1997, 9, 647~651.
- [44] Sedlak M, Antonietti M, Colfen H. *Macromol Chem Phys*, 1998, 199, 247~254.
- [45] Otsuka U, Nagasaki Y, Kataoka K, et al. *Polym Prep*, 1998, 39(2), 128~129.
- [46] Li Z L, Liang Y Z, Li F M. *Chem Commun*, 1999, 1557~1558.
- [47] Loos K, Stadler R. *Macromolecules*, 1997, 30, 7641~7643.
- [48] Iijima S. *Nature*, 1991, 354, 56~58; Thess A, Lee R, Nikolaev V, et al. *Science*, 1996, 273, 483~487; Li W Z, Xie S S, Qian L X, et al. *Science*, 1996, 274, 1701~1703.
- [49] 刘国军, 王国昌. *海外高分子科学的新进展*. 何白天, 胡汉杰, 编. 北京: 化学工业出版社, 1997, 39~50.
- [50] Liu G, Ding J. *Adv Mater*, 1998, 10, 69~71; Liu G, Ding J, Guo A, Herfort M, Bazett-Jones D. *Macromolecules*, 1997, 30, 1851~1853.
- [51] Liu G, Qiao L, Guo A. *Macromolecules*, 1996, 29, 5508~5510; Liu G. *Adv Mater*, 1997, 9, 437~439.
- [52] Ding J, Liu G. *Chem Mater*, 1998, 10, 537~542; Stewart S, Liu G. *Chem Mater*, 1999, 11, 1049~1054.
- [53] Tao J, Liu G, Ding J, Yang M. *Macromolecules*, 1997, 30, 4084~4089.
- [54] Stewart S, Liu G. *Angew Chem Int Eng Ed*, 2000, 39, 340~344.
- [55] Liu G, Ding J, Stewart S. *Angew Chem Int Eng Ed*, 1999, 38, 835~838.
- [56] Jenekhe S A, Chen X L. *Science*, 1998, 279, 1903~1907; *ibid*, 1999, 283, 372~375.
- [57] Huang H, Remsen E E, Kowalewski T, Wooley K L. *J Am Chem Soc*, 1999, 121, 3805~3806.
- [58] Yu K, Eisengerg A. *Macromolecules*, 1998, 31, 3509~3518.
- [59] Wallraff G M, Hinsberg W D. *Chem Rev*, 1999, 99, 1801~1821.
- [60] Xia Y, Rogers J A, Paul K E, Whitesides G M. *Chem Rev*, 1999, 99, 1823, 1848; Xia Y, Whitesides G M. *Angew Chem Int Eng Ed*, 1998, 37, 550~575; Xia Y, Whitesides G M. *Annu Rev Mater Sci*, 1998, 28, 533~598.
- [61] Park M, Harrison C, Chaikin P M, et al. *Science*, 1997, 276, 1401~1404, and references in.
- [62] Mansky P, Chaikin P, Thomas E L. *J Mater Sci*, 1995, 30, 1987~1982; Mansky P, Harrison C K, Chaikin P M, Register R A, Yao N. *Appl Phys Lett*, 1996, 68, 2586~2588.
- [63] Lee T, Yao N, Aksay I A. *Langmuir*, 1997, 13, 3866~3870.
- [64] Spatz J P, Eibeck P, Mo β mer S, et al. *Adv Mater*, 1998, 10, 849~853.
- [65] Spatz J P, Herzog T, Mo β mer S, et al. *Adv Mater*, 1999, 11, 149~153.
- [66] Lammetink R G H, Hempenius M H, van den Enk J E, Chan V Z H, Thomas E L, Vancso G S. *Adv Mater*, 2000, 12, 98~102.
- [67] Goltner C G, Antonietti M. *Adv Mater*, 1997, 9, 431~436.
- [68] Goltner C G, Henke S, Weissenberger M C, Antonietti M. *Angew Chem Intern Eng Ed*, 1998, 37, 613~616.
- [69] Goltner C G, Berton B, Kramer E, Antonietti M. *Adv Mater*, 1999, 11, 395~398.
- [70] Zhao D, Feng J, Huo Q, et al. *Science*, 1998, 279, 548~552.
- [71] Melson N, Lipic P, Bates F S, et al. *Macromolecules*, 1999, 32, 4332~4342.
- [72] Zhao D, Huo Q, Feng G, Chomelka B F, Stucky G D. *J Am Chem Soc*, 1998, 120, 6024~6036.

Phase Separation Behavior of Thin Polymer Mixture Films

LI Xue, HAN Yan-chun, AN Li-jia, WANG Zhe

(*State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China*)

Abstract: The paper reviewed the recent development in phase separation behavior of thin polymer mixture films. The mechanisms of phase separation, scaling law of domain coarsening in hydrodynamic regime at late stage, the factors influencing the formation of phase morphology in polymer mixture thin films were discussed in detail. The paper ended with a summary of possible future directions in the field.

Key words: Polymer mixture; Phase separation; Thin films

(上接第 17 页)

- [73] Ulrich R, Du Chesne A, Templin M, Wiesner U. *Adv Mater*, 1999, 11, 141~146; De Paul S M, Zwanziger J W, Urich R, et al. *J Am Chem Soc*, 1999, 121, 5727~5736; Templin M, Franck A, Du Chesne A, et al. *Science*, 1997, 278, 1795~1798.
- [74] Goltner C G, Berton B, Kramer E, Antonietti M. *Chem Commun*, 1998, 2287~2288.
- [75] Kramer E, Forster S, Goltner C, Antonietti M. *Langmuir*, 1998, 14, 2027~2031.
- [76] Yablonovitch E. *Phys Rev Lett*, 1987, 58, 2059~2062.
- [77] Krauss T F, De La Rue R M. *Prog Quantum Electronics*, 1999, 23, 51~96; Joannopoulos J D, Villeneuve P R, Fan S. *Nature*, 1997, 386, 143~149.
- [78] Subramanian B, Manohavan V N, Thorne G D, Pine D J. *Adv Mater*, 1999, 11, 1261~1265.
- [79] Wijnhoven J E G J, Vos W L. *Science*, 1998, 281, 802~804; Zakhidov A A, Baughman R H, Iqbal Z, et al. *Science*, 1998, 282, 897~901.
- [80] Urba A, Fink Y, Thomas E L. *Macromolecules*, 1999, 32, 4748~4750.
- [81] Winey K, Thomas E L, Fetters L J. *Macromolecules*, 1991, 24, 6182~6188.

The Self-assembly of Block Copolymer and Its Applications in Fabricating Nanomaterials(II)

YUAN Jian-jun¹, CHENG Shi-yuan¹, FENG Lin-xian²

(1. *College of Chemistry and Materials Science, Hubei University, Wuhan 430062, China*;

2. *Institute of Polymer Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*)

Abstract: In this paper, fabricating several kinds of nanomaterials and Photonic crystals based on the self-assemble properties of block copolymer was reviewed.

Key words: Block copolymer; Nanomaterials; Photonic crystals; Self-assembly