

基于嵌段共聚物的纳米材料

刘 盈, 鲁在君^{*}, 李美顺

(山东大学 化学与化工学院高分子所, 济南 250100)

摘要: 嵌段共聚物由于具有自组装的特性, 在制备纳米材料方面已引起研究者的广泛关注。本文综述了基于嵌段共聚物自组装制备纳米材料的研究进展, 包括嵌段共聚物直接用作纳米材料、嵌段共聚物用作模板制备纳米材料、嵌段共聚物纳米复合材料等, 并对其发展前景进行了展望。

关键词: 嵌段共聚物; 自组装; 纳米材料

纳米材料因量子尺寸效应能表现出特殊的物理、化学性质, 因而在催化^[1]、超导^[2]、复合材料、生物科技等领域具有广泛的应用前景, 已经发展成为 21 世纪备受人们关注的研究领域。

制备纳米材料的方法有两种: 一种是“由上而下的方法”(top down), 即尽力降低物质结构维数, 如: 机械研磨粉碎法以及非传统的光刻蚀技术; 另外一种“自下而上的方法”(bottom up), 如通过分子的自组装来构建纳米材料。其中基于嵌段共聚物自组装制备纳米材料的方法引起研究者的极大兴趣, 这是因为嵌段共聚物可以自组装形成丰富的有序微结构, 其自组装的动力学稳定性和结构稳定性均大于小分子表面活性剂, 另外自组装形成的规整微结构不仅能存在于溶液中, 还可以在固体状态形成, 这对成为真正具有实用意义的材料至关重要。

嵌段共聚物是由不同的单体组成的两条或多条链段通过化学键连接而成的一类特殊高分子, 具有独特的微相分离特性。这是因为共聚物中的不同嵌段因热力学不相容而产生相分离, 但是由于嵌段间用共价键相连, 所产生的相分离因而被限制在微观尺寸范围内, 其自组装而形成的经典微观相分离形态如图 1 所示, 有: 球形、柱状、层状等。

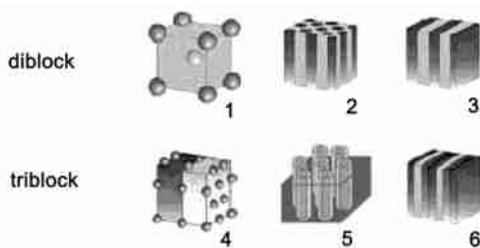


图 1 嵌段共聚物自组装的平衡形态示意图

两嵌段共聚物: 1. 体心立方球相; 2. 六角堆积的柱状; 3. 层状; 三嵌段共聚物: 4. 层-球状; 5. 六角堆积的共轴柱状; 6. 层状

Figure 1 Sketches of equilibrium morphologies from block polymer self-assembly

For diblock copolymer: 1. body-centered cubic-packed spheres, 2. hexagonally ordered cylinders, 3. lamellae;

For triblock copolymer: 4. spheres between lamellae, 5. hexagonal coaxial cylinders, 6. lamellae.

1 嵌段共聚物用作纳米材料

嵌段共聚物的微相分离特性为研究者基于嵌段共聚物制备纳米材料提供了基础, 据此已制备出形状和结构可控的纳米材料, 例如: 纳米胶束、纳米纤维、纳米薄膜。

1.1 纳米胶束

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20304005), 复旦大学重点实验室高级访问学者基金;

作者简介: 刘盈, 女, 23 岁, 硕士生, 主要从事嵌段共聚物的合成及纳米材料的研究。

^{*} 通讯联系人: E-mail: z.lu@sdu.edu.cn

Woods^[3] 于 1973 年提出: 在嵌段共聚物溶液中, 利用极性溶剂对某一嵌段优先溶解的特性, 可使嵌段共聚物形成胶束。溶解性差的嵌段形成胶束核, 溶解性好的则由于高度溶胀而形成胶束外壳。此方法随后得到了很好的发展, 依据溶胀部分溶胀程度的差异以及嵌段共聚物中链段比例的不同, 可合成球形、棒状、蠕虫状、囊泡等胶束。

1996 年, Wooley 等^[4] 制备了壳状交联 (Shell Cross-linked SCL) 胶束。首先合成聚苯乙烯-聚 4-乙烯基吡啶两嵌段共聚物 (PS-*b*-PVP), 并使其在选择性溶剂中形成 PS 为核, PVP 为壳的胶束。再加入交联剂, 使嵌段共聚物中 PVP 嵌段发生选择性交联, 得到 SCL 胶束。SCL 胶束将胶束、微粒凝胶及纳米微粒的性质集于一身, 应用于药物的靶向释放, 代谢物隔离以及环境污染的处理等^[4~7]。

由于在制备两嵌段共聚物 SCL 胶束时易发生胶束间的交联, 故 2000 年, Ames 等^[8] 制备了聚环氧乙烷-聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯-聚甲基丙烯酸 *N*-酰吗啉基乙酯三嵌段共聚物 (PEO-*b*-PDMA-*b*-PMEMA) 胶束, 再选择交联内壳层 (PDMA 嵌段), 得到 SCL 胶束, 而且发现胶束外壳层 PEO 链段的存在能较好地增强胶束的空间稳定性, 有效地防止胶束间的交联。

1998 年, Bütün 等^[9] 报道了温度敏感型 SCL 胶束的制备。向 PDMA-*b*-PMEMA 的 60℃ 水溶液中加入 1, 2-双(2-碘代乙氧基) 乙烷 (BIEE), 使 MEMA 嵌段形成胶束核。降温至 25℃ 时, 憎水的 PMEMA 胶束核变成水合物。因此, SCL 胶束核可依据溶液温度的变化发生可控水合。

2002 年, Liu 等^[10] 合成了 pH 敏感型的 SCL 胶束 (见图 2)。首先将聚环氧乙烷-聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯-聚甲基丙烯酸二乙氨基甲酯三嵌段共聚物 (PEO-*b*-PDMA-*b*-PDEA) 溶解于 pH=2 的水溶液中, 当调节 pH=7.1 时形成胶束, 其中 PEO 形成壳外层, PDMA 形成壳内层, PDEA 形成核心。在 pH=7.3~9.0 范围内, 随着 pH 的增大, PDMA 链段的紧密程度也增加, 最后加入 BIEE 使 PDMA 嵌段交联。

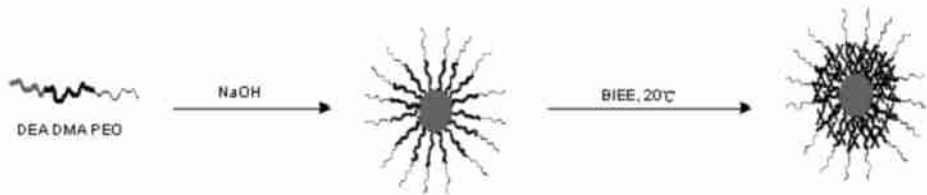


图 2 基于 PEO-*b*-PDMA-*b*-PDEA 形成三层“洋葱”状 SCL 胶束的示意图
Figure 2 Schematic illustration of the formation of three-layer “onion” micelles and shell cross-linked micelles from PEO-*b*-PDMA-*b*-PDEA

1.2 纳米纤维

1999 年, 刘国军等^[11] 报道了嵌段共聚物纳米纤维的合成。首先合成聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸 2-肉桂乙基酯两嵌段共聚物 (PS-*b*-PCEMA), 并自组装得到 PCEMA 柱状形态。然后用紫外光照射, 对 PCEMA 圆柱进行选择性交联。最后加入 THF 溶解 PS 连续相, 使 PCEMA 圆柱彼此解缠结, 从而得到 PCEMA 纳米纤维。类似地, 采用聚苯乙烯-聚异戊二烯两嵌段共聚物 (PS-*b*-PI), 并用 S₂Cl₂ 蒸汽交联 PI 柱状形态, 又制备了 PS-*b*-PI 纳米纤维^[12]。

2001 年, Yan 等^[13] 利用三嵌段共聚物的自组装, 制备了内壁含有亲水基团的纳米管 (见图 3)。聚甲基丙烯酸丁酯-聚甲基丙烯酸 2-肉桂乙基酯-聚丙烯酸叔丁酯三嵌段共聚物 (PBMA-*b*-PCEMA-*b*-PtBA) 自组装形成共轴柱状形态, PCEMA 和 PtBA 为同轴圆柱。然后, 用紫外光对 PCEMA 链段进行交联, 再用 THF 溶解 PBMA 基体, 得到 PCEMA-*b*-PtBA 纳米纤维。最后, 选择性水解 PtBA 中叔丁基官能团, 得到内壁含有一 COOH 亲水基团的纳米管。

2004 年, Yan 等^[14] 利用嵌段共聚物末端的官能团反应将不同纳米管联结起来。聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸 2-肉桂乙基酯-聚丙烯酸叔丁酯三嵌段共聚物 (PS-*b*-PCEMA-*b*-PtBA) 和聚甲基丙烯酸甘油酯-聚(甲基丙烯酸肉桂乙基酯-甲基丙烯酸羟乙基酯)-聚丙烯酸叔丁酯 [PGMA-*b*-P(CEMA-HEMA)-*b*-PtBA] 通过自组装, 光致交联和选择性水解, 分别得到 PS-*b*-PCEMA-*b*-PAA 和 PGMA-*b*-P(CEMA-HEMA)-*b*-PAA 两

种纳米管。然后,通过官能化反应,制得末端含有一COOH的PS-*b*-PCEMA-*b*-PAA纳米管,和末端含有一NH₂的PGMA-*b*-P(CEMA-HEMA)-*b*-PAA纳米管。再利用酰胺反应,将两种纳米管联结起来。

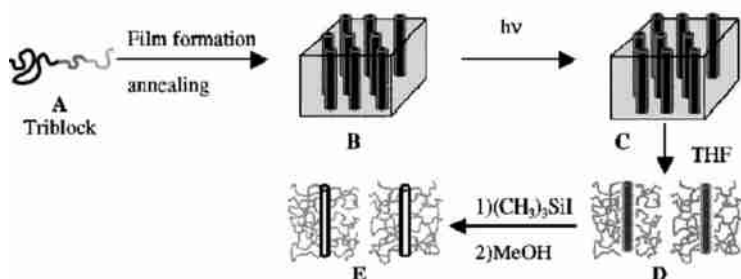


图3 基于PBMA-*b*-PCEMA-*b*-PtBA三嵌段共聚物制备纳米管的示意图

Figure 3 Schematic illustration of the preparation of nanotubes from PBMA-*b*-PCEMA-*b*-PtBA triblock copolymer

1.3 纳米薄膜

1989年, Lee等^[15]制备了具有纳米孔道的薄膜。首先合成聚4-乙烯苯基二甲基-2-丙氧基硅烷-聚异戊二烯两嵌段共聚物(PVPDMPs-*b*-PI), 浇铸得到厚度为20μm的薄膜, 再将薄膜暴露于酸中使PVPDMPs嵌段交联。通过臭氧降解PI柱状嵌段得到具有纳米孔洞的PVPDMPs薄膜。采用类似方法, Guarini等^[16]通过紫外光降解PS-*b*-PMMA中的PMMA嵌段, 制得了厚度为40μm含有纳米孔洞的PS薄膜。Zalusky等^[17]通过碱性水解聚交酯-聚苯乙烯两嵌段共聚物(PLA-*b*-PS)中的PLA链段, 最后得到纳米多孔PS薄膜。

1999年, 刘国军等^[18]制备了可调纳米孔道的薄膜。当聚甲基丙烯酸2-肉桂乙基酯-聚丙烯酸叔丁酯两嵌段共聚物(PCEMA-*b*-PtBA)中PtBA嵌段的质量分数为25%时, 聚合物自组装形成柱状形态。切片制得厚度为2μm的薄膜, 用UV光照使PCEMA交联后, 选择性水解PtBA嵌段中的叔丁基, 从而形成纳米尺度的孔道, 孔道部分地为聚丙烯酸(PAA)链所填充, 并且通过改变PtBA嵌段的分子量可调节最终孔道的尺寸。

2005年, Hillmyer等^[19]制备了含有亲水孔的纳米多孔薄膜(见图4)。聚交酯-聚N,N-二甲酰胺-聚苯乙烯三嵌段共聚物(PLA-*b*-PDMA-*b*-PS)通过自组装, 形成PDMA包覆PLA的共轴柱状微结构。选择性降解PLA嵌段后, 得到纳米孔道内壁“涂”有PDMA亲水层的PS薄膜。

2 嵌段共聚物用作纳米模板

20世纪80年代, 美国科罗拉多州立大学化学系Martin教授领导的研究组首创性地将模板法(Templates)应用于纳米材料的合成, 之后模板法逐步发展成为合成纳米材料的重要方法之一。所谓模板法是先合成形状易控且具有纳米结构的物质, 然后通过物理或化学方法将相关材料沉积于上, 最后移去模板, 得到具有模板规范形貌与尺寸的纳米材料的过程。模板法制备纳米材料有诸多的优点: (1)模板易合成且可以精确控制其纳米结构; (2)可有效预测纳米材料的尺寸和结构; (3)尤其适合一维纳米材料的合成。嵌段共聚物自组装形成的各种规整纳米结构为制备其它无机、金属纳米材料提供了理想模板。

2.1 嵌段共聚物作模板制备介孔材料

介孔材料指孔径分布在2~50nm, 且具有一定长程有序性的纳米多孔材料。模板技术是合成介孔材料的有效方法之一, 其中两性嵌段共聚物做模板剂可制得孔壁厚、孔径分布合理、有序度高且形貌丰富的介孔材料。

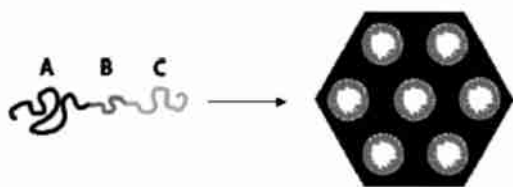


图4 基于ABC三嵌段共聚物获得的含有亲水纳米孔薄膜的示意图

Figure 4 Schematic representation of a nanoporous material containing hydrophilic pores obtained from an ABC triblock copolymer

1997年, Yang等^[20]报道了使用两亲嵌段共聚物做模板制备硅、钛、锆、镍、铝的氧化物介孔材料。该课题组使用聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷三嵌段共聚物 PEO₂₀-*b*-PPO₇₀-*b*-PEO₂₀ 和 PEO₁₀₆-*b*-PPO₇₀-*b*-PEO₁₀₆ 嵌段共聚物作模板剂, 在乙醇溶剂中用氯化物作前驱体, 通过溶胶-凝胶法, 经 400 °C 焙烧 5h 得到孔径为 3.5~14nm 的介孔材料。

1998年, 赵东远等^[21]报道了使用两亲三嵌段共聚物做模板制备硅介孔分子筛的方法。在含有 PEO-*b*-PPO-*b*-PEO 模板剂的溶液中, 再加入四甲基正硅酸盐(TMOS), 反应过滤后得到固体, 然后焙烧除去聚合物模板剂。通过改变焙烧的温度和时间, 得到孔径为 5~30nm 的氧化硅介孔分子筛。

2004年, Smarsly等^[22]采用聚乙烯丁烯-聚环氧乙烷(PEO_{0.67}-*co*-PB_{0.33})₁₀₀-*b*-PEO₈₆ 和氯化 1-十六烷基-3-甲基咪唑(C₁₆mimCl) 离子液体“ionic liquid”(IL) 作模板, 由于 IL 端基官能团极性的不同, 可得到高度有序的体系。再加入 TMOS, 通过溶胶-凝胶法, 最后经焙烧得到硅介孔分子筛。

2.2 嵌段共聚物作模板制备纳米粒子

2003年, Ma等^[23]采用嵌段共聚物模板制备了 ZnS 中空纳米球。将 PEO-*b*-PPO-*b*-PEO 完全溶于水中, 再加入醋酸锌和硫代乙酰胺(TAA), 然后采用 50Hz 超声波进行声裂反应, TAA 缓慢释放 S²⁻ 进而形成 ZnS 微粒。最后, 将溶液离心分离除去嵌段共聚物前体并干燥, 得到 ZnS 中空纳米球。采用同样的方法又制备了 CdS 中空纳米球^[24]。

2004年, Hillmyer等^[25]用嵌段共聚物做模板制备了 CdS 纳米微粒。聚交酯-聚苯乙烯两嵌段共聚物(PS-*b*-PLA) 自组装得到 PLA 球状形态, 选择性水解 PLA 嵌段后, 得到含有纳米孔洞的 PS 模板。随后, 将 Cd(OAc)₂ 溶液导入孔洞中, 再加入硫化钠反应生成 CdS。最后用 THF 溶解除去 PS 模板, 得到 CdS 纳米微粒。

2004年, Wei等^[26]制备了针状 TiO₂ 纳米材料。聚苯乙烯-聚 4-乙烯基吡啶两嵌段共聚物(PS-*b*-P4VP) 在甲苯溶液中形成胶束, Ti(OH)₂²⁺ 与 P4VP 胶束核通过离子-极性作用相互结合。在硅片上旋转成膜并退火, Ti(OH)₂²⁺ 转化为 TiO₂。再经 O₂ 氧化, 除去有机聚合物成分, 得到分布于硅片上的 TiO₂ 晶种。将产物浸泡于 TiOSO₄ 溶液中, 使 TiO₂ 晶体生长, 最终得到针状 TiO₂ 纳米材料。

2.3 嵌段共聚物作模板制备纳米点阵或孔阵

1997年, Park等^[27]采用刻蚀技术制备了含有纳米孔洞或纳米点阵的氮化硅膜。聚苯乙烯-聚丁二烯两嵌段共聚物(PS-*b*-PB) 自组装后得到 PB 球状形态。然后, 将此薄膜转移至氮化硅层上(见图 5-A)。用臭氧降解 PB, 得到具有规则纳米孔洞的 PS 层, 随后利用反应离子刻蚀(RIE)技术逐步剥离掉 PS, 直到氮化硅层被刻出纳米孔洞(Holes)(见图 5-B)。或直接将 PB 染色, 再进行 RIE, 得到氮化硅纳米点阵(Dots)(见图 5-C)。

2000年, Russell等^[28]采用电沉积技术制备了 Co 纳米线阵列(见图 6)。PS-*b*-PMMA 薄膜置于直流电场下, 并在玻璃化转变温度以上退火, 以获得具有相同取向的 PMMA 柱状微相结构。用紫外光照射, 草酸溶解, 以除去 PMMA 嵌段, 得到孔径 14nm、厚 1μm、孔密度 1.9×10¹¹ cm⁻² 的 PS 模板。再采用电沉积法在纳米孔洞中生长 Co 金属线。

2001年, Kim等^[29]利用化学沉积技术制备了 SiO₂ 纳米点阵。聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚物(PS-*b*-PMMA) 自组装成柱状形态, 通过紫外光降解 PMMA 嵌段, 得到含纳米孔阵的 PS 模板, 再将 SiCl₄ 注入模板的孔道中, 水解 SiCl₄ 得到 SiO₂。最后除去 PS 模板, 得到 SiO₂ 纳米点阵。

2002年, Kyusoon等^[30]报道了气相沉积技术制备了 Cr 纳米点阵和含有纳米孔阵的 Cr 膜(见图 7)。首先 PS-*b*-PMMA 自组装得到 PMMA 柱状形态, 降解 PMMA 后制得含有纳米孔洞的 PS 模板。随后在真空条件下将 Cr 蒸汽沉积于模板上, 在甲苯中采用声裂法除去多余的 Cr 和 PS 模板, 最后得到 Cr 纳米点阵。另一方面, 改变 PS-*b*-PMMA 的嵌段组成比例, 制得 PS 柱状阵列, 将 Cr 沉积于模板上, 再除去 PS 模板后, 得

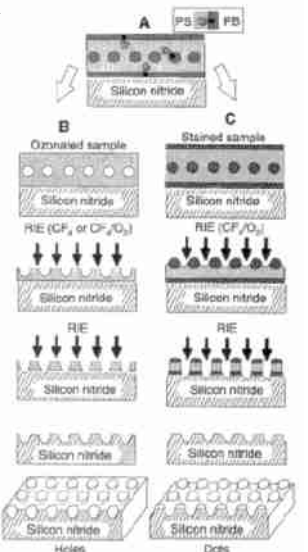


图5 通过纳米刻蚀模板制备含有纳米点阵(B)和纳米孔洞(C)的氮化硅

Figure 5 Fabrication processes of silicon nitride dot (B) and hole (C) arrays via a nanolithography template

到含有纳米孔阵的 Cr 薄膜。

3 嵌段共聚物纳米复合材料

3.1 嵌段共聚物/二氧化硅杂化材料

2003 年, Chen 等^[31]报道了一种新型的有机/无机杂化纳米囊泡(见图 8)。首先合成聚环氧乙烷-聚甲基丙烯酸 3-三甲氧基硅丙酯两亲嵌段聚合物(PEO-*b*-PTMSPMA), 该嵌段共聚物在选择性溶剂中形成聚合物囊泡, 然后在催化剂存在下, 处于囊泡壁的反应性链段发生溶胶-凝胶反应, 得到交联的、稳定的杂化纳米囊泡。

2005 年, Zhang 等^[32]制备了温度敏感型嵌段共聚物/有机硅纳米胶束。首先通过可逆加成-裂解链转移(RAFT)聚合法制备聚 *N*-异丙基丙烯酰胺-聚甲基丙烯酸 3-三甲氧基硅丙酯两亲嵌段聚合物(PNIPAM-*b*-PMPS), 自组装成纳米胶束, 并选择性交联有机硅核, 得到嵌段共聚物/有机硅纳米胶束。当 $T > 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, PNIPAM 嵌段收缩, 所以可通过调节温度控制纳米杂化胶束的大小。

3.2 嵌段共聚物/陶瓷杂化材料

1999 年, Wiesner 等^[33]制备了有序的嵌段共聚物/陶瓷杂化材料

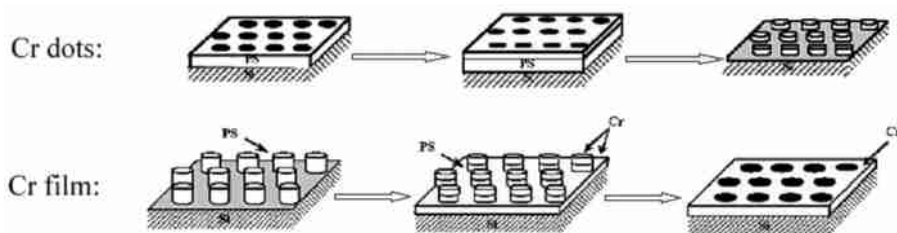


图 7 制备 Cr 纳米点阵和具有纳米孔洞 Cr 薄膜的示意图

Figure 7 Schematic diagram of the fabrication process for Cr dot arrays and Cr film containing nanometer sized holes

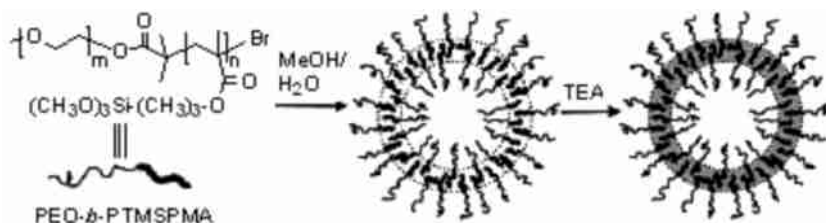


图 8 基于反应的嵌段共聚物的自组制备纳米杂化囊泡

Figure 8 Schematic of preparation of hybrid vesicles by self-assembly of reactive block copolymer

(见图 9)。首先将聚异戊二烯-聚环氧乙烷两嵌段共聚物(PI-*b*-PEO)溶于 THF/CHCl₃ 中, 再加入(3-环氧丙基)三甲氧基硅烷(GLYMO)-仲丁氧基铝 Al(O^sBu)₃ 陶瓷前体, 通过溶胶-凝胶过程, 陶瓷相和 PEO 链段完全结合在一起, 并依据所加入 GLYMO 量的不同, 可得到柱状、层状等形态的杂化材料^[34]。

3.3 嵌段共聚物/金属粒子复合材料

2002 年, Ames 等^[35]制备了含金纳米粒子的胶束。首先采用原子转移自由基聚合(ATRP)合成聚环氧乙烷-聚甲基丙烯酸 2-二乙氨基乙酯-聚甲基丙烯酸甘油酯的三嵌段共聚物(PEO-*b*-PGMA-*b*-PDEA), 在水溶液中自组装成胶束, 其中 PEO 为壳外层, PGMA 为壳内层, PDEA 为核心。再加入二乙烯砜(DVS),

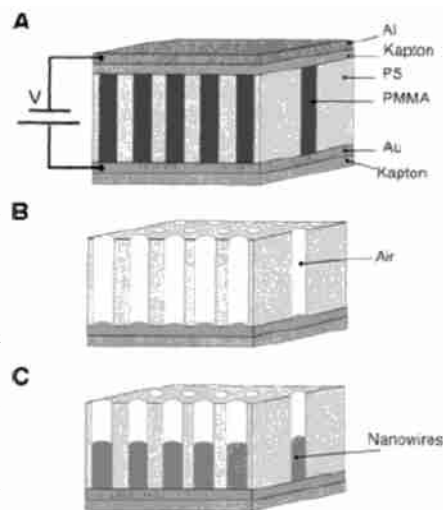


图 6 利用 PS-*b*-PMMA 制备 Co 纳米线阵列

Figure 6 Process of fabrication of cobalt nanowire arrays from PS-*b*-PMMA

2004 年, Grubbs 等^[39] 制备了嵌段共聚物/羰基钴纳米复合材料。向聚苯乙烯-聚 4-苯乙炔基苯乙烯两嵌段共聚物(PS-*b*-PPES) 的甲苯溶液中加入 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 回流反应 1h, 生成 $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -炔基络合物。当嵌段共聚物自组装为 PPES 柱状形态时, 得到 $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ 分散于 PPES 柱状相的纳米复合材料。

2005 年, Kim 等^[40] 制备了嵌段共聚物/ Fe_2O_3 纳米复合材料。首先, 将两亲嵌段共聚物 PS_{250} -*b*- PAA_{13} 溶于 DMF 中; 再加入溶有 Fe_2O_3 磁性纳米粒子的 THF 溶液(见图 11-A); 之后, 缓慢加入水, 利用了 Fe_2O_3 粒子和 PS 嵌段在水中不溶解的特性, 得到包覆有 Fe_2O_3 粒子的嵌段共聚物胶束(见图 11-B); 最后将 PAA 嵌段进行选择性交联, 得到嵌段共聚物/ Fe_2O_3 纳米复合材料(见图 11-C)。

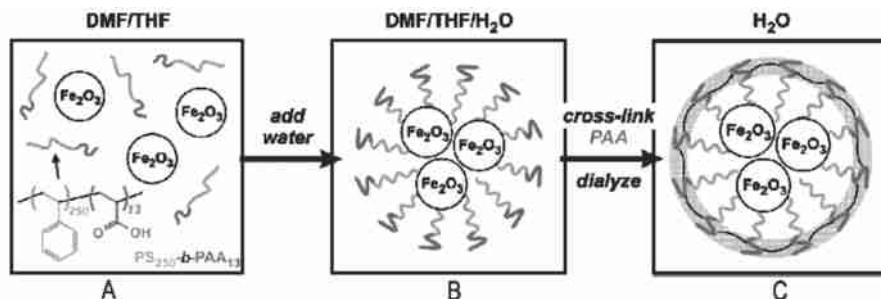


图 11 基于交联两亲嵌段共聚物和磁性纳米粒子制备复合纳米材料的示意图

Figure 11 Schematic of preparation of composite nanostructures from magnetic nanoparticles and cross-linked amphiphilic block copolymers

2005 年, Niu 等^[41] 制备了两亲三嵌段共聚物/ CdTe 的核壳状纳米线。首先, 通过 ATRP 法合成 PAA -*b*- PS -*b*- PEO 三嵌段共聚物, 并自组装为纳米线结构, 其中 PAA 嵌段形成核, PS 嵌段包覆在 PAA 周围形成壳, PEO 嵌段则使纳米线彼此间更为分散; 再利用 Cd^{2+} 能与 PAA 嵌段结合的特性, 以及 NaHTe 与 Cd^{2+} 的反应, 得到核部含有 CdTe 的嵌段共聚物纳米线。

3.5 嵌段共聚物/生物矿化复合材料

在生命体系里, 控制无机材料的形状和尺寸是生物发育的一个重要特征^[42], 生物矿化中的复杂形态通常是经过有机物和无机物的协同自组装而得到的^[43~44]。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。在强度、断裂韧性、减震性能及表面光洁度方面具有比人工材料更为优越的性能。因此, 模仿自然界的这些路径, 利用嵌段共聚物的自组装发展先进复合材料已引起研究者的极大兴趣。

1997 年, Marentetto 等^[45] 采用双亲水性嵌段共聚物 PMAA -*b*- PEO , 在水介质中诱导 CaCO_3 结晶, 以期模拟生物矿化过程。其中, PMAA (亲水性链段) 含有多个羧基可与无机矿物表面产生强烈作用, PEO 能加强初始生成的矿化纳米晶体的亲水性。Cölfen 等^[46] 也报道了类似的思想。

此后 Cölfen 和 Antonietti 研究组通过变化亲水性链段的分子结构及其官能团, 得到不同的双亲水性嵌段共聚物。此类双亲水性嵌段共聚物在磷酸钙($\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_y \cdot \text{H}_2\text{O}$)^[47]、硫酸钡(BaSO_4)^[48~50] 等多种无机材料的生物矿化模拟合成中表现出对结晶形态、晶粒大小乃至晶型等很强的调控能力。

2003 年, 俞书宏等^[51] 在常温常压下, 使用 PEG -*b*- PMAA - PO_3H_2 (21%) 双亲水二嵌段聚合物为模板, 在可溶性聚合物添加剂(聚丙烯酸钠)存在下, 获得超长 BaCrO_4 和 BaSO_4 纳米线束。

4 展望

综上所述, 嵌段共聚物的自组装为制备纳米材料开辟了一条简单易行、成本低廉的新途径。然而, 目前的研究尚处于基础探索阶段, 离实际应用尚有距离, 一些关键问题仍需要解决, 例如嵌段共聚物自组装的形态微区之间常常是无规取向的。但是随着研究工作的不断推进^[52,53], 以及科技的不断进步, 相信这些困难会逐渐被克服。在制备纳米材料的所有方法中, 基于嵌段共聚物的自组装仍然是最具有发展前景

的方法之一。

参考文献:

- [1] Zhang M J, Zhang L D, Li G H, et al. Appl Phys Lett, 2001, 79: 839 ~ 841.
- [2] Pokropivny V V, Supercond J. Incorpor Novel Magnet, 2000, 13: 607 ~ 612.
- [3] Price C, Woods D. Eur Polym J, 1973, 9: 827 ~ 833.
- [4] Thumond K B, Kowalewski T, Wooley J, et al. J Am Chem Soc, 1996, 118: 7239 ~ 7240.
- [5] Wooley K L, J Polym Sci Part A, 2000, 38: 1397 ~ 1399.
- [6] Sanji T, Nakatsuka Y, Sakurai H, et al. Chem Commun, 1999, 2201 ~ 2204.
- [7] Underhill R S, Liu G. Chem Mater, 2000, 12: 2082 ~ 2091.
- [8] Bütün V, Wang X S, Ames S P, et al. Macromolecules, 2000, 33: 1 ~ 3.
- [9] Bütün V, Billingham N C, Ames S P. J Am Chem Soc, 1998, 120: 12135 ~ 12136.
- [10] Liu S, Weaver J V M, Tang Y, et al. Macromolecules, 2002, 35: 6121 ~ 6131.
- [11] Liu G J, Ding J, Guo A, et al. Chem Eur J, 1999, 5: 2740 ~ 2742.
- [12] Liu G, Yan X, Duncan S. Macromolecules, 2002, 35: 9788 ~ 9793.
- [13] Yan X, Liu F, Liu G, et al. Macromolecules, 2001, 34: 9112 ~ 9116.
- [14] Yan X H, Liu G J, Li Z. J Am Chem, 2004, 126: 10059 ~ 10066.
- [15] Lee J S, Hirao A, Nakahama S. Macromolecules, 1989, 22: 2602 ~ 2606.
- [16] Guarini K W, Black C T, Milkove K R, et al. J Vac Sci Technol B, 2001, 19: 2784 ~ 2788.
- [17] Zalusky A S, Olajó-Valles R, Hillmyer M, et al. J Am Chem Soc, 2001, 123: 1519 ~ 1520.
- [18] Liu G J, Ding J F. Chem Mater, 1999, 11: 2233 ~ 2240.
- [19] Rzaev J, Hillmyer M A. Macromolecules, 2005, 38: 3 ~ 5.
- [20] Yang P D, Zhao D Y, Mangolese D I, et al. Nature, 1998, 396: 152 ~ 155.
- [21] Zhao D Y, Feng J L, Huo Q S. Science, 1998, 279: 548 ~ 552.
- [22] Kuang D, Brezesinski T, Smarsly B. J Am Chem Soc, 2004, 126: 10534 ~ 10535.
- [23] Ma Y R, Qi L M, Cheng H M, et al. Langmuir, 2003, 19: 4040 ~ 4042.
- [24] Ma Y R, Qi L M, Shen W, et al. Langmuir, 2003, 19: 9079 ~ 9085.
- [25] Johnson B J S, Wolf J H, Hillmyer M A, et al. Chem Mater, 2004, 16: 2909 ~ 2917.
- [26] Weng C C, Hsu K F, Wei K H. Chem Mater, 2004, 16: 4080 ~ 4086.
- [27] Park M, Harrison C, Chaikin P M, et al. Science, 1997, 276: 1401 ~ 1404.
- [28] Thum-Albrecht T, Schotter J, Russell T P, et al. Science, 2000, 290: 2126 ~ 2129.
- [29] Kim H C, Jia X, Stafford C M, et al. Adv Mater, 2001, 13: 795 ~ 797.
- [30] Kyusoon S, Leach K A. Nano Lett, 2002, 2: 933 ~ 936.
- [31] Du J Z, Chen Y M, Zhang Y H. J Am Chem Soc, 2003, 125: 14710 ~ 14711.
- [32] Zhang Y F, Liu S Y, Wu C, et al. Macromolecules, 2005, 38: 9813 ~ 9820.
- [33] Ulrich R, Wiesner U. Adv Mater, 1999, 11: 141 ~ 146.
- [34] Templin M, Franck A, Wiesner U, et al. Science, 1997, 278: 1795 ~ 1798.
- [35] Liu S Y, Weaver J V M, Ames S P, et al. Langmuir, 2002, 18: 8350 ~ 8357.
- [36] Bockstaller M R, Thomas E L. J Phys Chem B, 2003, 107: 10017 ~ 10024.
- [37] Luo S Z, Liu S Y, Wu C, et al. Macromolecules, 2005, ASAP Article.
- [38] Ahmed S R, Kofinas P. Macromolecules, 2002, 35: 3338 ~ 3341.
- [39] Miinea L A, Sessions L B, Grubbs R B, et al. Macromolecules, 2004, 37: 8967 ~ 8972.
- [40] Kim B S, Qiu J M, Taton T A, et al. Nano Lett, 2005, 5: 1987 ~ 1991.
- [41] Niu H J, Gao M Y, Chen Y M, et al. Langmuir, 2005, 21: 4205 ~ 4210.
- [42] Weiss A. Angew Chem Int Ed, 1981, 20: 850 ~ 860.
- [43] Sarikaya M, Aksay I A. Biomimetics. AIP Press; Woodbury N Y, 1995.
- [44] Mann S, Ozin G A. Nature, 1996, 382: 313 ~ 318.
- [45] Marentetto J M, Norwig J, Stockelmann E, et al. Adv Mater, 1997, 9: 647 ~ 651.
- [46] Sedlak M, Antonietti M, Gölfen H. Macromol Chem Phys, 1998, 199: 247 ~ 254.
- [47] Antonietti M, Gölfen H, Mann S, et al. Chem Eur J, 1998, 4: 2493 ~ 2500.
- [48] Qi L, Gölfen H, Antonietti M. Chem Mater, 2000, 12: 2392 ~ 2403.

aging when used outdoors and their services lives were thus cut down. In order to protect effectively the polymeric materials from photo-deterioration, the mechanisms of photo-aging and photostabilization of polymers had been studied widespreedly and several types of light stabilizers developed successively. But since the photo-aging of polymers had been being made more and more complicated by the continuously extended ranges of use and deteriorated environment and their photo-protection becoming more and more difficult, the study of the mechanisms of photo-aging and photostabilization of polymers and development of light stabilizers were very active all the way at home and abroad. In the first part of this paper, the mechanisms of photo-aging of polymers were expounded.

Key words: Polymer; Photo-aging; Mechanism

(上接第 51 页)

Research Progress of Epoxy Resins /Layered Minerals Nanocomposites

ZHANG Ya-Tao, JIANG Jun-Qing, ZHANG Yan-Wu, LIU Jin-Dun

(College of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: The research and development of epoxy resins /layered minerals nanocomposites during the last few years are summerized. In this paper the research progress about preparation and properties of EP /MMT, EP /LDH and EP /Graphite nanocomposites as three typical nanocomposites are introduced in detail.

Key words: Epoxy resin; Montmorillonite; Layered double hydroxides; Graphite; Nanocomposites

(上接第 59 页)

[49] Qi L, Göl fen H, M ann S, et al. Chem Eur J, 2001, 7: 3526 ~ 3532.
[50] Qi L, Göl fen H, Antonietti M. Angew Chem Int Ed, 2000, 39: 604 ~ 607.
[51] Yu S H, Antonietti M, Göl fen H, et al. Nano Lett, 2003, 3: 379 ~ 382.
[52] Bates F.S. Science, 1991, 251: 898 ~ 903.
[53] Chen Z R, Komfield J A, Satkowski M M, et al. Science, 1997, 277: 1248 ~ 1253.

Nanomaterials Based on Block Copolymers

LIU Ying, LU Zai-jun^{*}, LI Mei-shun

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract: The fabrication of nanomaterials based on block copolymer self-assembly has attracted widespread attention recently. In this paper, the progress in this field has been reviewed, including block copolymers as nanomaterials, block copolymers as templates, and block copolymer-based nanocomposites. Furthermore, their advance in the future was also introduced briefly.

Key words: Block copolymers; Self-assembly; Nanomaterials