

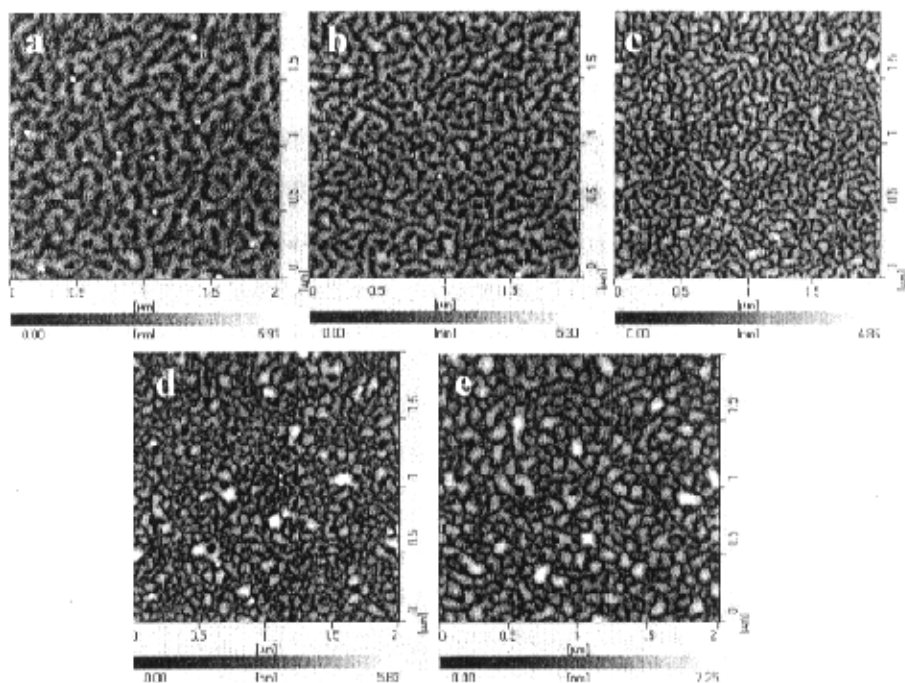


图 4.10 组成为 70/30($\phi_{PS}=0.65$)的 PS(31900)-b-P4VP(13200)与各种分子量 PS 的混合物薄膜在 160℃下退火 24h 后的 AFM 形貌图。 $M_{hPS} =$ (a) 0 (b) 3680 (c) 13200 (d) 19300 (e) 44000

在 160℃下退火 24h 后，纯嵌段共聚物样品形貌为穿插在一起的条状结构。而加入分子量为 3680 的 hPS 时，薄膜形貌为长的条状结构。加入 13200 的 hPS 时，表面稍显宏观相分离。加入 19300，44000 的 hPS 时出现了明显的宏观相分离，并且所加 hPS 分子量越大宏观相分离就越明显。与此同时，我们还观察了这些薄膜在 160℃下退火 12h 后的形貌。未加 hPS 时表现为长的条状结构。加入分子量为 3680 的 hPS 后，仍为条状结构，但条状结构的分布比纯嵌段共聚物样品的稠密。加入分子量为 13200 的 hPS 时，表面同样稍显宏观相分离。加入 19300，44000 的 hPS 后也都出现了明显的宏观相分离，但宏观相分离的程度要比退火 24h 时的小，这从所分离出的微区尺寸可以看出：退火 12h 时的尺寸小于退火 24h 时的。

从 4.3.3 部分的实验可以推测，随嵌段共聚物在混合物中比例的增加，出现宏观相分离所需 hPS 的分子量也会随之增加。也就是说，如果嵌段共聚物在混合物中占很大比例，当加入的 hPS 分子量较高时才会观察到明显的宏观相分离。

总之，对于一定组成(PS-b-P4VP/hPS, w/w 为 70/30)的对称（或非对称）的 PS-b-P4VP 与各种分子量 hPS 的共混物薄膜，退火都有助于使加入的 hPS 向薄膜表面迁移。而且，退火时间越长，表面富集的 hPS 就越多。我们将 hPS 加入到嵌段共聚物中的目的是想得到有序的形貌，可实验结果却与我们的愿望相反。为什么退火会使加入的 hPS 容易富集于表面而得不到有序形貌？原因可能是，在受限薄膜这种情形下，对于 PS-b-P4VP/hPS 体系，当 hPS 在相应微区中的溶解度达到饱和后，由于 PS 的表面能较小，退火就会使不能再溶进相应微区中的 hPS 向表面迁移。为了减少与 P4VP 的接触，嵌段共聚物中的 PS 段和 hPS 都将去润湿和云母作用的 P4VP 层，这样整个体系自由能最小。但由于嵌段共聚物中的 PS 与 P4VP 间有化学键相连，所以它们之间不会发生宏观相分离。而 hPS 与 PS-b-P4VP 间却能，从而使过量的 hPS 富集于表面。如果将云母换成疏水性表面或将加入的均聚物换为 P4VP，就有可能得到有序的形貌。

4.4 本章小结

1 用 AFM 研究了 PS(21400)-b-P4VP(20700)/hPS 混合物薄膜在云母和石墨上的表面形貌随组成的变化情况。结果表明：

- (1) 在云母上，少量 hPS 的加入就会大大改变纯的嵌段共聚物薄膜的形貌。确定了 hPS 在对应嵌段共聚物薄膜中的溶解限度，当分离出的 hPS 的尺寸大于 100 nm 时，认为发生了宏观相分离。并且 P4VP 链段和云母间强的相互作用抑制了相反转的发生，随混合物中 ϕ_{PS} 的增加只是依次观察到了从球状结构，条状结构，到球状结构再到宏观相分离结构的转变。
- (2) 在石墨上，随混合物中 ϕ_{PS} 的增加，没有观察到明显的宏观相分离，只是微区的形貌逐渐由条带结构向球状结构转变，这也说明这些条状和球状结构是由 P4VP 链段构成的。

2 研究了 hPS 分子量对 PS(21400)-b-P4VP(20700)/hPS、PS(31900)-b-P4VP (13200)

/hPS 混合物薄膜表面形貌的影响。发现对于这两种混合物薄膜,退火降低了 hPS 和 PS-b-P4VP 间的相容性,使原来已溶进去的部分 hPS 又重新富集在了表面。原因可能是 PS 小的表面能和 PS 在 P4VP 上的去润湿使其能很容易的聚集在表面。如果将云母换成疏水性表面或将加入的均聚物 PS 换成 P4VP,就有可能克服上述现象从而得到一些有序的形貌。

参考文献

- [1] Tanaka H, Hasegawa H, Hashimoto T. Ordered structure in mixtures of a block copolymer and homopolymers. 1. Solubilization of low molecular weight homopolymers. *Macromolecules* 1991, 24: 240-251.
- [2] Winey KI, Thomas EL, Fetters LJ. Swelling of lamellar diblock copolymer by homopolymer: influences of homopolymer concentration and molecular weight. *Macromolecules* 1991, 24: 6182-6188.
- [3] Winey KI, Thomas EL, Fetters LJ. Ordered morphologies in binary blends of diblock copolymer and homopolymer and characterization of their intermaterial dividing surfaces. *J Chem Phys* 1991, 95: 9367-9375.
- [4] Spontak RJ, Smith SD, Ashraf A. Dependence of the OBDD morphology on diblock copolymer molecular weight in copolymer/homopolymer blends. *Macromolecules* 1993, 26: 956-962.
- [5] Lammertink RGH, Hempenius MA, Thomas EL, Vancso GJ. Periodic organic-organometallic microdomain structures in poly(styrene-block-ferrocenyl dimethylsilane) copolymers and blends with corresponding homopolymers. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys* 1999, 37: 1009-1021.
- [6] Hajduk DA, Harper PE, Gruner SM, Honeker CC, Kim G, Thomas EL, Fetters LJ. The Gyroid: A New Equilibrium Morphology in Weakly Segregated Diblock Copolymers. *Macromolecules* 1994, 27: 4063-4075.
- [7] Matsen MW. Stabilizing new morphologies by blending homopolymer with block-copolymer. *Phys Rev Lett* 1995, 74: 4225-4228.
- [8] Matsen MW. Phase Behavior of Block Copolymer/Homopolymer Blends.

- Macromolecules 1995, 28: 5765-5773.
- [9] Vilesov AD, Floudas G, Pakula T, Melenevskaya EY, Birshtein TM, Lyatskaya YV. Lamellar structure formation in the mixture of 2 cylinder-forming block copolymers. *Macromol Chem Phys* 1994, 195: 2317-2326.
- [10] Zhao J, Majumdar B, Schulz MF, Bates FS, Almdal K, Mortensen K, Hajduk DA, Gruner SM. Phase Behavior of Pure Diblocks and Binary Diblock Blends of Poly(ethylene)-Poly(ethylethylene). *Macromolecules* 1996, 29: 1204-1215.
- [11] Spontak RJ, Fung JC, Braunfeld MB, Sedat JW, Agard DA, Kane L, Smith SD, Satkowski MM, Ashraf A, Hajduk DA, Gruner SM. Phase Behavior of Ordered Diblock Copolymer Blends: Effect of Compositional Heterogeneity. *Macromolecules* 1996, 29: 4494-4507.
- [12] Hashimoto T, Yamasaki K, Koizumi S, Hasegawa H. Ordered structure in blends of block copolymers. 1. Miscibility criterion for lamellar block copolymers. *Macromolecules* 1993, 26: 2895-2904.
- [13] Kane L, Satkowski MM, Smith SD, Spontak RJ. Phase Behavior and Morphological Characteristics of Compositionally Symmetric Diblock Copolymer Blends. *Macromolecules* 1996, 29: 8862-8870.
- [14] Sakurai S, Irie H, Umeda H, Nomura S, Lee HH, Kim JK. Gyroid Structures and Morphological Control in Binary Blends of Polystyrene-block- polyisoprene Diblock Copolymers. *Macromolecules* 1998, 31: 336-343.
- [15] Spontak RJ. Self-Consistent Field Theory of Ordered Block Copolymer Blends. 1. (AB). α /(AB). β . Blends. *Macromolecules* 1994, 27: 6363-6370.
- [16] Matsen MW. Immiscibility of large and small symmetric diblock copolymers. *J Chem Phys* 1995, 103: 3268-3271.
- [17] Matsen MW, Bates FS. One-Component Approximation for Binary Diblock Copolymer Blends. *Macromolecules* 1995, 28: 7298-7300.
- [18] Orso KA, Green PF. Phase Behavior of Thin Film Blends of Block Copolymers and Homopolymers: Changes in Domain Dimensions. *Macromolecules* 1999, 32: 1087-1092.
- [19] Janert PK, Schick M. Phase Behavior of Binary Homopolymer/Diblock Blends:

- Temperature and Chain Length Dependence. *Macromolecules* 1998, 31: 1109-1113.
- [20] Matsen MW. Phase Behavior of Block Copolymer/Homopolymer Blends *Macromolecules* 1995, 28: 5765-5773.
- [21] Xie R, Yang BX, Jiang BZ. Phase behavior in mixtures of a homopolymer and a block copolymer. 4.SALS and SAXS studies. *J Polym Sci Pol Phys* 1996, 34: 1489-1499.
- [22] Bodycomb J, Yamaguchi D, Hashimoto T. A Small-Angle X-ray Scattering Study of the Phase Behavior of Diblock Copolymer/Homopolymer Blends. *Macromolecules* 2000, 33: 5187-5197.
- [23] Vaidya NY, Han CD. Temperature-composition phase diagrams of binary blends of block copolymer and homopolymer. *Polymer* 2002, 43: 3047-3059.
- [24] Lee HK, Kang CK, Zin WC. Phase diagrams for block copolymer/homopolymer blends exhibiting LCST behaviour. *Polymer* 1996, 37: 287-295.
- [25] Kang CK, Zin WC. Phase diagrams for block copolymer/homopolymer blends. *Macromolecules* 1992, 25: 3039-3045.
- [26] Lee SH, Char K, Kim G. Order-Disorder and Order-Order Transitions in Mixtures of Highly Asymmetric Triblock Copolymer and Low Molecular Weight Homopolymers. *Macromolecules* 2000, 33: 7072-7083.
- [27] Semenov AN. Phase equilibria in block copolymer-homopolymer mixtures. *Macromolecules* 1993, 26: 2273-2281.
- [28] Baek DM, Han CD, Kim JK. Phase-equilibria in mixtures of block copolymer and homopolymer. *Polymer* 1992, 33: 4821-4831.
- [29] Prahsam C, Jamieson AM. Morphological studies of binary homopolymer block copolymer blends: Effect of molecular weight. *Polymer* 1997, 38: 1273-1283.
- [30] Spontak RJ, Smith SD, Ashraf A. Morphologies of diblock copolymer homopolymer blends near the order-disorder transition. *Polymer* 1993, 34: 2233-2236.
- [31] Inoue T, Soen T, Hashimoto T, Kawai H. Studies on Domain Formation of the A-B-Type Block Copolymer from Its Solutions. Ternary Polymer Blend of the

- Styrene-Isoprene Block Copolymer with Polystyrene and Polyisoprene. *Macromolecules* 1970, 3: 87-92.
- [32] Green PF. Block copolymer thin films: pattern formation and phase behavior. *Advances in Colloid and Interface Science* 2001, 94: 53-81.
- [33] Jeong UY, Kim HC, Rodriguez RL, Tsai IY, Stafford CM, Kim JK, Hawker CJ, Russell TP. Asymmetric block copolymers homopolymers: Routes to multiple length scale nanostructures. *Adv Mater* 2002, 14: 274-276.
- [34] Jeong U, Ryu DY, Kho DH, Lee DH, Kim JK, Russell TP. Phase Behavior of Mixtures of Block Copolymer and Homopolymers in Thin Films and Bulk. *Macromolecules* 2003, 36: 3626-3634.
- [35] Breulmann M, Forster S, Antonietti M. Mesoscopic surface patterns formed by block copolymer micelles. *Macromol Chem Phys* 2000, 201: 204-211.
- [36] Sohn BH, Seo BW, Yoo SI, Zin WC. Sluggish Development of Parallel Lamellae at the Strongly Interacting Interface in Thin Films of Symmetric Diblock Copolymers. *Langmuir* 2002, 18: 10505-10508.
- [37] Potemkin II, Kramarenko EY, Khokhlov AR, Winkler RG, Reineker P, Eibeck P, Spatz JP, Moller M. Nanopattern of Diblock Copolymers Selectively Adsorbed on a Plane Surface. *Langmuir* 1999, 15: 7290-7298.

第五章 以嵌段共聚物为模板合成纳米材料

5.1 前言

纳米团簇一般是指小尺寸的金属单体、金属氧化物或半导体材料。人们感兴趣的一般是直径介于 10-500 Å 之间的粒子。由于量子尺寸效应和大的比表面积, 这些材料展现出了不同于本体和原子的一些性质。

选择性地将金属团簇结合到嵌段共聚物中可通过以下四种途径。(1)将嵌段共聚物薄膜暴露在金属蒸气中, 金属原子选择性的吸附到活性较高的链段上[1]。(2)将金属离子结合到嵌段共聚物薄膜中活性较高的链段上, 然后再将金属离子还原为金属单质[2-4]。这是大家经常采用的方法。(3)由 Thomas 发展的制备尺寸和分布可控的金属纳米团簇的方法。纳米晶首先用表面活性剂进行处理, 所用的表面活性剂和嵌段共聚物的某一段具有相似的化学组成。一旦表面活性剂分子接枝到纳米晶的表面, 它们就可以扩散到能与其相容的嵌段共聚物的微区中[5]。(4)将嵌段共聚物和有机金属预聚体均匀地混和, 然后原位进行相分离和自组装。

在嵌段共聚物中合成无机纳米团簇通常采用上述四种途径中的第二种即纳米反应器的方法[2,6-7]。最普遍的金属纳米团簇的合成方案是用具有微相分离结构的嵌段共聚物作为力学障碍来阻止金属团簇的聚集和迁移, 这种方法还可以通过多步地重复吸附和还原金属离子来使纳米团簇的尺寸逐步增加, 其示意图如图

5.1 所示

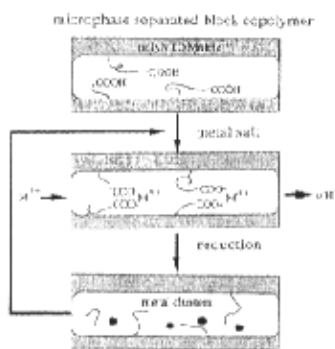


图 5.1 纳米反应器方法示意图

之后, Cohen 等又对这种方法进行了改进[8-9]: 将羧酸首先转化为羧酸钠, 然后, 过渡金属和稀土离子再和钠离子进行交换, 这样使得金属离子进入到嵌段共聚物薄膜中的速度加快, 程度加深。改进后的示意图如图 5.2 所示:

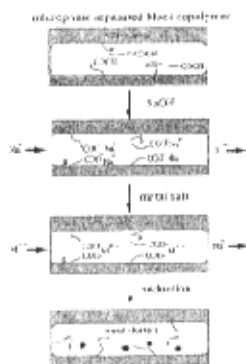


图 5.2 改进的纳米反应器方法示意图

在本章中, 我们运用纳米反应器的方法以单层嵌段共聚物薄膜为模板来合成金属纳米团簇和半导体纳米粒子。

5.2 实验部分

所用的 PS(31900)-b-P4VP(13200)为 Polymer Source Inc. 产品, 其数均分子量和多分散性系数分别为 31900-13200g/mol 和 1.08。所用金属盐硝酸银 AgNO_3 , 氯金酸 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 醋酸锌 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 均为分析纯, 为北京化工厂产品。三辛基氧化磷 (TOPO) (tech, 90%) 购于 Aldrich, 硫甘油 (90%的水溶液) 为 ACROS ORGANICS 产品。

将 15mg PS(31900)-b-P4VP(13200)溶于 5mL 甲苯配成 3mg/mL 的溶液, 搅拌 24h 后将此溶液滴加到新剥的云母片上, 在 4000rpm 旋涂速度下旋转 30s。之后, 将薄膜放置在 50°C 真空烘箱中 24h, 以除去残余的有机溶剂。

薄膜的表面形态是在日本精工株式会社(Seiko Instruments Industry, Co., Ltd)的 SPA300HV(带 SPI3800 控制器)原子力显微镜上观测得到的。采用敲击模式扫

描图象, 探针类型为 SN-AF01(力常数为 2N/m , 共振频率为 $\sim 70\text{kHz}$, Olympus, Japan)。TEM 照片是在日本产的 JEOL-2000 型的透射电子显微镜上测得的, 其操作电压为 160kV 。薄膜的表面组成采用 X-射线光电子能谱(VG ESCALAB MK)测量。测量时使用 $\text{Mg K}\alpha$ X-射线源($h\nu = 1253.6\text{eV}$), 电压和电流分别为 14kV 和 20mA 。仪器的真空度为 $1 \times 10^{-7}\text{Pa}$ 。

5.3 结果与讨论

5.3.1 银纳米粒子和 DT-Pd 在 PS-b-P4VP 薄膜中的自组装

5.3.1a 银纳米粒子在 PS-b-P4VP 薄膜中的自组装

图 5.3 所示的是包含 Ag^+ 的 PS-b-P4VP 胶束薄膜的 AFM 和 TEM 照片

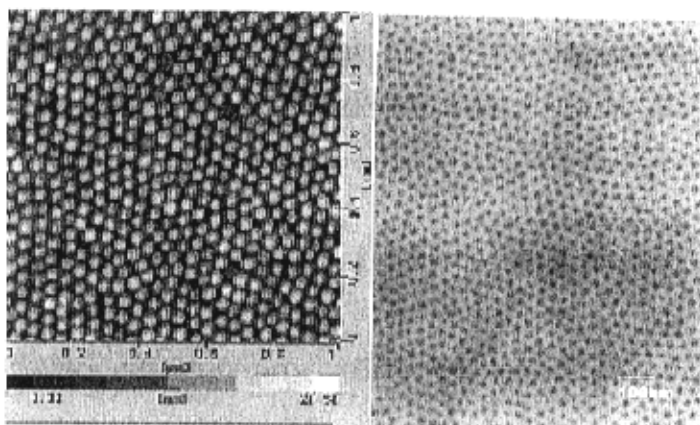


图 5.3 包含 Ag^+ 的 PS-b-P4VP 单层胶束薄膜的 AFM(左图)和 TEM(右图)形貌图

从 AFM 图中可以观察到包含有银离子的胶束溶液在云母上形成了六方排列高度有序的球状微区, 微区的直径和高度分别为 $30\sim 40, 15\sim 16\text{nm}$ 。从 TEM 中看到的颜色深的区域是被银离子“染色”了的 P4VP 微区(直径约为 30nm)。此薄膜经紫外灯照射 24h 后的形貌如图 5.4 所示。

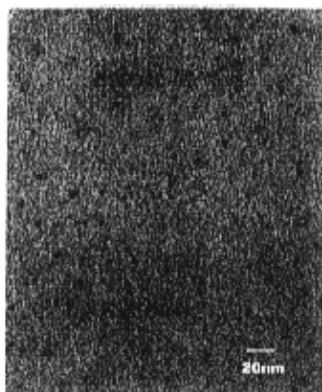
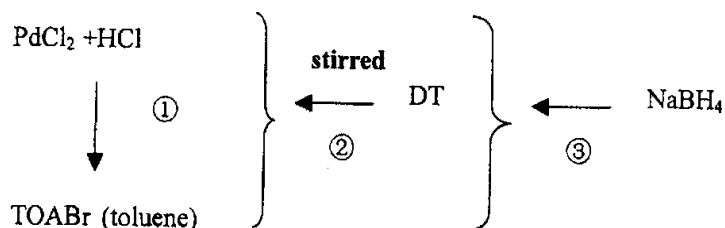


图 5.4 含有 Ag 纳米粒子的 PS-b-P4VP 单层胶束薄膜的 TEM 照片

从图 5.4 中可以看到，经紫外光还原后，得到的产物为单个的银纳米粒子，同时还还原产物中也出现了一些成簇的银纳米粒子（没有给出 TEM 照片）。这是因为，在紫外线能量作用下，胶束中极微小的元素银颗粒缓慢的相互聚集，其聚集的速度较慢，所以能形成尺寸分布均一的纳米颗粒，其直径大约 4~5nm。而成簇银纳米粒子的形成则可能是紫外光局部照射不均匀造成的。

5.3.1b 十二烷基硫醇包裹的 Pd (DT-Pd) 在 PS-b-P4VP 薄膜中的自组装

DT-Pd 的合成采用 Brust 两相反应[10]，其反应过程简单描述如下：



蒸发，分离出有机相，得到 DT-Pd 纳米粒子。

图 5.5 所示的是包含 DT-Pd 的 PS-b-P4VP 薄膜的 AFM (左) 和 TEM (右)

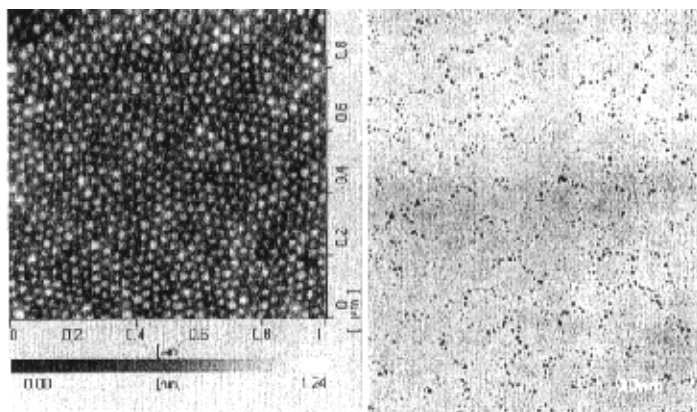


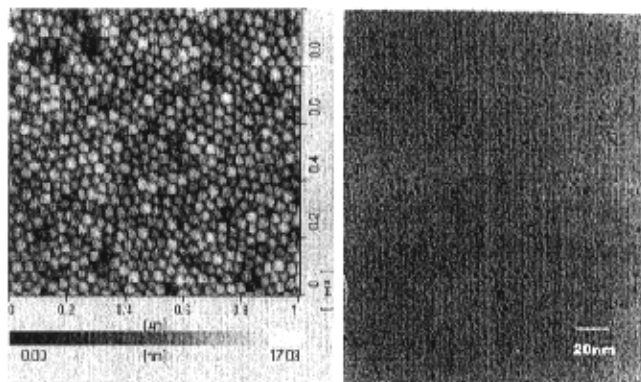
图 5.5 含有 DT-Pd 的 PS-b-P4VP 薄膜的 AFM (左) 和 TEM (右) 形貌图

照片。从 AFM 图中看到了六方有序排列的球状微区,但看不出 DT-Pd 究竟是分布在球状微区内还是球状微区与微区间。然而,从 TEM 照片却可以看到 DT-Pd 分布在了球状微区与微区之间。这是因为,经 DT 包裹的 Pd 露在外面的是长的烷基链,它既不与极性的 P4VP 段相容,也不与 PS 段相容。而且 DT-Pd 纳米粒子要比 PS-b-P4VP 胶束小的多,这样这些纳米粒子就会以物理吸附的形式存在于 PS-b-P4VP 胶束与胶束间的 PS 上。理论上,胶束周围纳米粒子的数量可以通过控制其在溶液中的浓度来调节。

5.3.1c 银和 DT-Pd 两种纳米粒子在 PS-b-P4VP 薄膜中的自组装

由于纳米粒子既能组装到球状微区内,又能组装到球状微区与微区之间,所以很容易想到能不能在同一薄膜中组装两种纳米粒子。如果能将多种纳米粒子组装到同一薄膜的某些特定位置上,这就为利用每一种粒子独特的性质提供了可能。为了验证这个想法,我们将纳米粒子 Ag 和 DT-Pd 组装到 PS-b-P4VP 薄膜中。包含 Ag⁺和 DT-Pd 的 PS-b-P4VP 薄膜的 AFM 和 TEM 照片如图 5.6(1)所示

(1)



(2)



图 5.6 (1) 含 Ag^+ 和 DT-Pd 的 PS-b-P4VP 薄膜的 AFM (左) 和 TEM (右) 照片

(2) 包含 Ag 纳米粒子和 DT-Pd 的 PS-b-P4VP 胶束薄膜的 TEM 照片

从 AFM 形貌图来看, 含 Ag^+ 和 DT-Pd 的 PS-b-P4VP 薄膜仍表现为六方有序的球状微区, 微区直径为 20~30nm。而从 TEM 照片来看, 原来每种粒子所特有的分布都已消失, 这可能是两种粒子间的相互作用使有序性发生了很大改变。

图 5.6(1)所示薄膜还原后的 TEM 照片如图 5.6(2)所示。

从图 5.6(2)中看到, 银离子还原为银单质后, 薄膜中又出现圆圈形分布。但

圆圈内并没有看到新生成的银纳米粒子,这可能是新生成的银纳米粒子和 DT-Pd 粒子的分布混杂在了一起。也就是说当在 PS-*b*-P4VP 薄膜中组装两种纳米粒子时,每种粒子并不能完全保持原来各自的分布和组装形式。在这部分工作中虽然没能得到有序的形貌,但是从以上实验却可得出:通过改变纳米粒子的表面性质可使纳米粒子与嵌段共聚物的不同链段作用从而控制纳米粒子在嵌段共聚物薄膜中的分布。

5.3.2 不同表面活性剂包裹的 CdSe 在 PS-*b*-P4VP 薄膜中的自组装

由上一节的实验我们知道,通过修饰纳米粒子的表面可以调控纳米粒子在嵌段共聚物薄膜中的分布。纳米粒子在不同链段上的选择性分布对于设计纳米粒子-嵌段共聚物杂化体系的光学性质非常重要。比如,将纳米粒子组装到具有高折射率的那一段,从而使嵌段共聚物两段折射率的差值增大,这可用于制作光子晶体[5,11]。图 5.7 所示的是 TOPO-CdSe 在 PS-*b*-P4VP 薄膜中的分布情况。从 AFM 图中看到的是排列有序的球状微区,仔细观察电镜照片局部放大的部分,可以看到,TOPO 包裹的 CdSe 纳米粒子均匀的分散在了球状微区与微区之间(所用 TOPO-CdSe 的粒径约为 5~6nm),这是因为 CdSe 经 TOPO 包裹后,露在外面的是长的烷基链,它和 PS 微区之间有物理吸附。

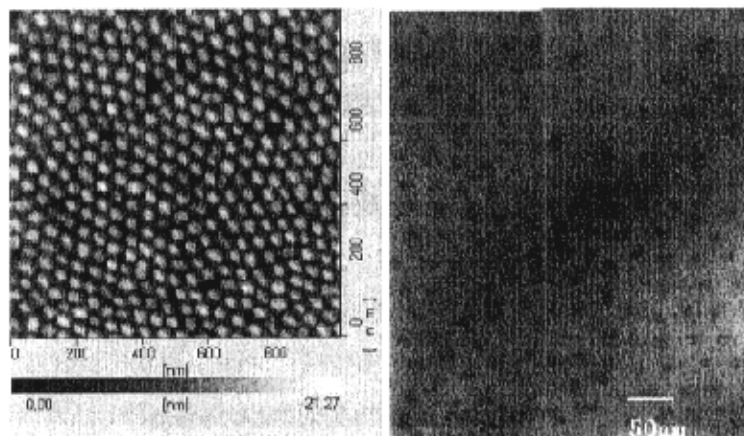


图 5.7 包含 TOPO-CdSe 的 PS-*b*-P4VP 薄膜的 AFM(左)和 TEM(右)照片

通过配体交换反应将 TOPO 包裹的 CdSe 转换为硫甘油包裹的 CdSe, 硫甘油包裹的 CdSe 在 PS-b-P4VP 薄膜中的分布如图 5.8 所示

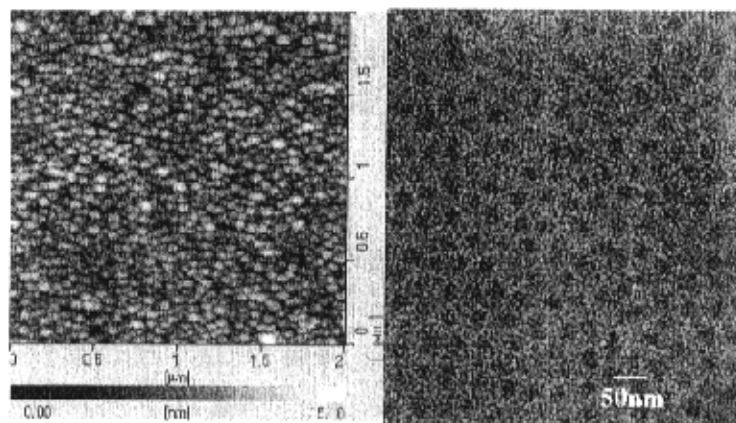


图 5.8 包含硫甘油-CdSe 的 PS-b-P4VP 薄膜的 AFM(左)和 TEM(右)照片

经硫甘油包裹后的 CdSe 露在外面的是极性基团羟基, 它和 P4VP 微区间有偶极-偶极相互作用, 因此硫甘油包裹的 CdSe 原则上应分布于 P4VP 微区内。但是, 由于用硫甘油替换 TOPO 时配体交换的不完全, 所以从 TEM 中仍可以看到有未被替换下的 TOPO 包裹的 CdSe 分布在了球状 P4VP 微区与微区之间。如果配体交换反应进行的完全, 硫甘油包裹的 CdSe 将会完全分布于 P4VP 微区内。从 AFM 形貌图中观察到的只是一些无序排列的球状微区, 看不出硫甘油包裹的 CdSe 是分布在了球状微区内还是微区与微区之间。

5.3.3 以嵌段共聚物为模板合成 ZnO 纳米粒子

由于 ZnO 具有良好的电子和光学性质, 因此它是一种重要的金属氧化物半导体材料。具有宽能带的 ZnO, 在 UV 范围具有良好的压电和光学性质[12]。它可用作声音传感器, 声波导航和测距装置的发射器和探测器等, 在太阳能电池和信息贮存方面也有广泛的应用前景。而在纳米尺度上, 这些性质将会大大提高, 甚至可以产生新的性能。因此, 我们采用湿化学方法来合成这种纳米结构。湿化

学方法的示意图如图 5.9 所示

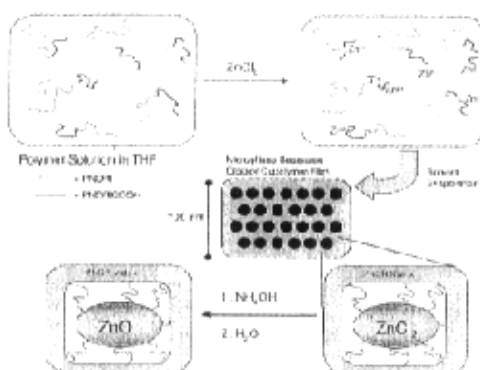
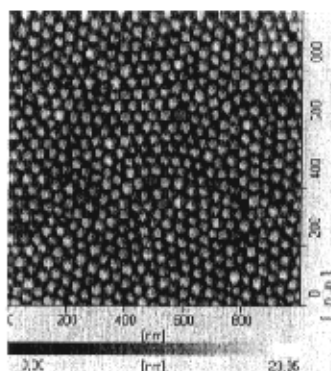


图 5.9 室温下采用湿化学方法合成 ZnO 纳米结构的示意图

5.3.3a PS-b-P4VP 模板的制备

首先，将嵌段共聚物溶于甲苯搅拌 24h 形成 3mg/mL 的胶束溶液。然后将醋酸锌按一定比例 ($P4VP:Zn^{2+}=3/1$ 摩尔比) 加入到胶束溶液中，再将此溶液搅拌 24h 后旋涂，得到具有微相分离结构的单层薄膜（膜的厚度和从原子力显微镜高度图中得到的胶束的高度相当，我们认为是单层薄膜），旋涂后的薄膜的形貌如图 5.10a 所示。

(a)



(b)

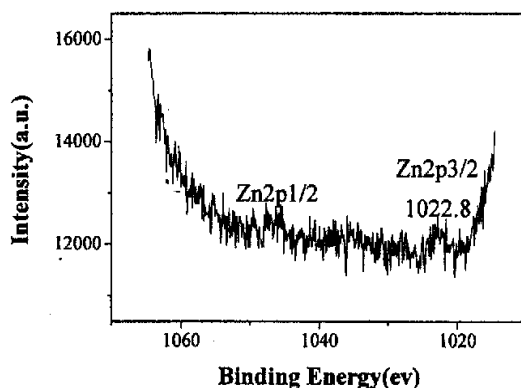


图 5.10 (a) 含有 Zn^{2+} 的 PS-b-P4VP 胶束薄膜的 AFM 形貌图

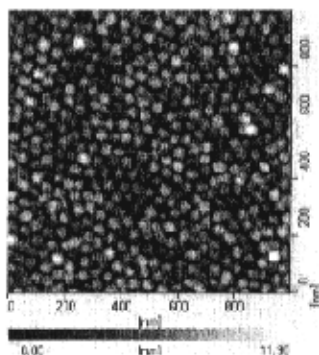
(b) 含有 Zn^{2+} 的 PS-b-P4VP 胶束薄膜的 XPS 图

图 5.10(a) 所示的六方有序的球状微区的直径为 30~40nm, 微区中含有 Zn^{2+} 。为了验证 Zn^{2+} 的存在, 我们对图 5.10(a)所示的薄膜进行了 XPS 表征, 结果如图 5.10(b)所示。可以看到, $\text{Zn}2\text{p}^3$ 峰出现在 1022.8eV 处, 说明薄膜中确实有 Zn^{2+} 存在。

5.3.3b ZnO 纳米粒子的制备

将新制备包含 Zn^{2+} 的模板 PS-b-P4VP 薄膜依次用浓 NH_4OH 溶液和蒸馏水处理, 处理后的薄膜形貌和 XPS 结果如图 5.11 所示。

(a)



(b)

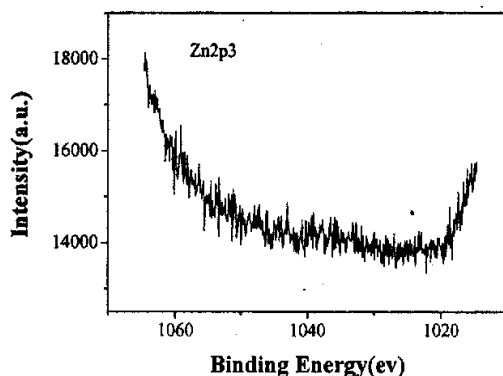
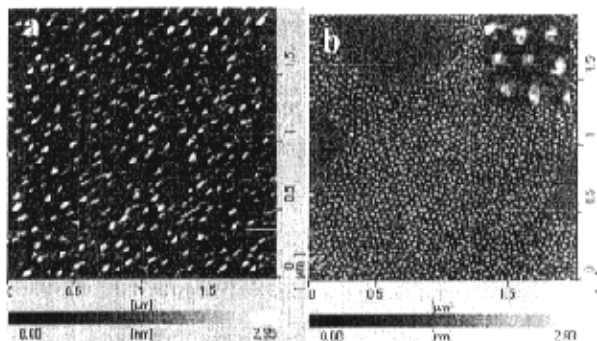


图 5.11 经浓 NH_4OH 和去离子水处理后的包含 Zn^{2+} 的 PS-b-P4VP 胶束薄膜的
(a) AFM 形貌图 (b) XPS 图

从图中可以看到，经浓 NH_4OH 溶液和去离子水处理后，薄膜的形貌几乎没有变化。但 XPS 结果表明，经浓 NH_4OH 溶液处理后 $\text{Zn}2\text{p}^3$ 峰却消失了。原因可能是在这步处理中生成的部分 ZnO 又溶到了浓 NH_4OH 溶液中，致使薄膜中 ZnO 的量太少而仪器未能检测出。

5.3.3c 模板的去除

将经 NH_4OH 溶液和去离子水处理后的包含 Zn^{2+} 的模板 PS-b-P4VP 薄膜在不同温度下煅烧，煅烧后的形貌图如图 5.12 所示。



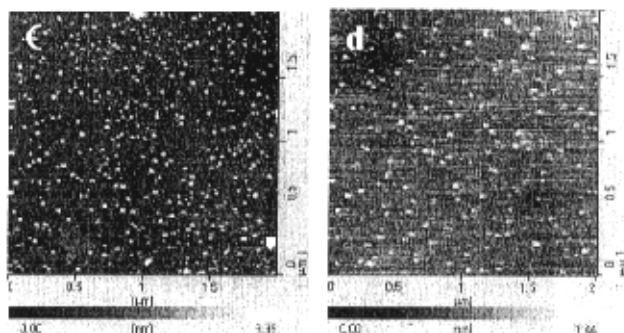


图 5.12 经浓 NH_4OH 和去离子水处理后的包含 Zn^{2+} 的 PS-b-P4VP 胶束薄膜在不同温度下煅烧 2h 后的 AFM 形貌图 (a) 350°C (b) 400°C (c) 500°C (d) 600°C

从图中可以看到, (a) 中 350°C 下煅烧 2 h 后得到的是无序排列的粒子。在 400°C 下煅烧得到的形貌图有序性最好。而 500°C 和 600°C 时粒子发生了不同程度的聚集和粘结。(a)和(b)中粒子直径都约为 20~30nm, 高度 1~2nm。(c)和(d)中粒子的直径都约 30~40nm, (c)高度为 3~4nm, 而(d)中高度为 1~2nm。由于 400°C 下煅烧得到的结构有序, 因此, 将 400°C 下煅烧的样品进行了 XPS 表征, 结果如图 5.13 所示。

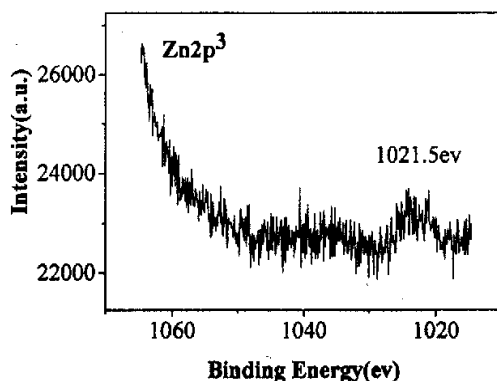


图 5.13 经浓 NH_4OH 和去离子水处理后的包含 Zn^{2+} 的 PS-b-P4VP 胶束薄膜在 400°C 下煅烧 2h 后的 XPS 图

XPS 结果表明: 在 400℃下煅烧 2h 后, $\text{Zn}2\text{p}^3$ 峰出现在 1021.5eV 处(文献上 ZnO 的 $\text{Zn}2\text{p}^3$ 峰出现在 1021.7eV[13]), 而煅烧前其峰值在 1022.8eV 处。薄膜经过煅烧后, $\text{Zn}2\text{p}^3$ 峰向结合能低的方向发生了迁移说明有 ZnO 生成, N1s 峰(未给出图)的存在说明仍有未烧掉的高分子。

5.4 本章小结

通过以上实验可以得到:

- (1) 在同一薄膜某些特定的位置上同时组装 Ag 和 DT-Pd 两种纳米粒子时未能得到我们想要的结构。也就是说, 得到的形貌没能同时保持原来每一种粒子在此薄膜中各自的自组装形貌。
- (2) 通过改变包裹 CdSe 纳米粒子的表面活性剂可以控制纳米粒子在嵌段共聚物不同微区内的分布。但在我们的实验中, 由于硫甘油替换 TOPO 时反应进行的不完全, 未能很好地将 CdSe 完全控制在 P4VP 球状微区内。而是多数 CdSe 分布在球状微区内(硫甘油完全替换了 TOPO), 但也有少量分布在球状微区与微区之间的(没有被硫甘油替换下的 TOPO-CdSe)。
- (3) 通过煅烧和湿化学方法, 我们合成了 ZnO 纳米结构, 但 XPS 的一些结果不是很理想。当煅烧薄膜时, 只有在合适的煅烧温度下才能得到有序的纳米结构, 煅烧温度越高, 得到的粒子直径就越大。

参考文献

- [1] Morkved TL, Wiltzius P, Jaeger HM, Grier DG, Witten TA. Mesoscopic self-assembly of gold islands on diblock-copolymer films. Appl. Phys. Lett. 1994, 64: 422-424.
- [2] Clay RT, Cohen RE. Synthesis of metal nanoclusters within microphase-separated diblock copolymers: a 'universal' approach. Supramol. Sci. 1995, 2: 183-191.
- [3] Ciebien JF, Cohen RE, Duran A. Catalytic properties of palladium nanoclusters synthesized within diblock copolymer films: hydrogenation of ethylene and

- propylene. *Supramol. Sci.* 1998, 5: 31-39.
- [4] Kane RS, Cohen RE, Sibley R. Synthesis of PbS nanoclusters within block copolymer nanoreactors. *Chem. Mater.* 1996, 8: 1919-1924.
- [5] Fink Y, Urbas AM, Bawendi MG, Joannopoulos JD, Thomas EL. *J. Lightwave Technol.* 1999, 17: 1963—1969.
- [6] Yue J, Cohen RE. Nanoreactors for inorganic cluster synthesis. *Supramol. Sci.* 1994, 1: 117-122.
- [7] Sohn BH, Seo BH. Fabrication of the Multilayered Nanostructure of Alternating Polymers and Gold Nanoparticles with Thin Films of Self-Assembling Diblock Copolymers. *Chem. Mater.* 2001, 13: 1752-1757.
- [8] Clay RT, Cohen RE. Synthesis of metal nanoclusters within microphase-separated diblock copolymers: sodium carboxylate vs carboxylic acid functionalization. *Supramol. Sci.* 1998, 5: 41-48.
- [9] Boontongkong Y, Cohen RE. Cavitated Block Copolymer Micellar Thin Films: Lateral Arrays of Open Nanoreactors. *Macromolecules* 2002, 35: 3647-3652. .
- [10] Brust M, Walker M, Berthell D, Schiffrin DJ, Whyman R. Synthesis of thiol-derivatised Gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1994, 801-802.
- [11] Edrington AC, Urbas AM, DeRege P, Chen CX, Swager TM, Hadjichristidis N, Xenidou M, Fetters LJ, Joannopoulos JD, Fink Y, Thomas EL. Polymer-Based Photonic Crystals. *Adv. Mater.* 2001, 13: 421-425.
- [12] Hu J, Gordon RG.. Textured fluorine-doped ZnO films by atmospheric pressure chemical vapor deposition and their use in amorphous silicon solar cells. *Solar Cells* 1991, 30: 437-450.
- [13] Mulligan RF, Iliadis AA, Kofinas P. Synthesis and Characterization of ZnO Nanostructures Templated Using Diblock Copolymers. *J of Applied Polymer Science* 2003, 89: 1058-1061.

第六章 嵌段共聚物胶束薄膜空穴化结构形成的研究

6.1 前言

众所周知,在选择性溶剂中,当嵌段共聚物的浓度大于其临界胶束浓度时,嵌段共聚物就会聚集形成胶束。聚合物胶束是由双亲聚合物在选择性溶剂中发生微相分离形成的具有疏溶剂性核与溶剂化壳的一种自组装结构。两亲聚合物胶束有着极其诱人的应用前景,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[1-5]、纳米反应器[6-7]及环境净化[8]等领域的应用显示出了光明的前景。

两嵌段共聚物、两嵌段共聚物和其对应的均聚物[9]以及三嵌段共聚物[10]在选择性溶剂中的自组装行为都已有文献报道。由于嵌段共聚物胶束本身所具有的高力学稳定性和内部尺寸一致性使得胶束能在固体基板上自组装形成高度有序的结构。将胶束溶液涂到平基板上可形成侧向有序六方排列的胶束薄膜[11-12]。嵌段共聚物胶束尺寸一般在10~100 nm之间,而且由于胶束形成的有序结构在纳米技术上有广泛的应用前景,因此相关技术和研究备受人们的关注[13-14]。

纳米孔薄膜有很广泛的应用。比如:可用作低介电常数的隔层材料[15],纳米反应器[16]等。而嵌段共聚物就可用来制备这种蜂窝状的孔结构[17-20],嵌段共聚物所形成的这种微孔结构能够将纳米粒子包裹在里面[21],这样就能形成规则的纳米结构。通过降解和去除具有垂直于表面的柱状结构的嵌段共聚物薄膜中的小相组分,就可得到纳米孔模板[22]。利用这种方法,通过将嵌段共聚物与其对应的均聚物共混还可以得到多种尺度的纳米孔结构[23]。之后发现,用选择性溶剂溶胀嵌段共聚物的柱状微区也能得到纳米孔薄膜。而且,当将此纳米孔薄膜加热到其玻璃化转变温度以上时,又能恢复原来的柱状微区形貌[24]。

在本章中,介绍了两种简单的方法来制备纳米孔结构,并且发现这两种方法所形成纳米孔的机理是相似的,但一种方法可逆而另一种不可逆。

6.2 实验部分

6.2.1 试剂与实验过程

PS(31900)-b-P4VP(13200)购自 Polymer Source Inc., 多分散度为 1.08; 所用

HCl, HNO₃, CH₃COOH(HAc), H₂SO₄, H₃PO₄和甲苯均为分析纯, 北京化工厂产品。

将嵌段共聚物 PS-b-P4VP 溶于甲苯, 配成浓度为 3mg/mL 溶液, 在室温下搅拌 24h 后, 以云母为基板旋涂, 所得膜的厚度与从原子力显微镜(AFM)高度图中得到的胶束的高度相当, 因此, 可以认为是单层膜; 制成的单层膜在 50℃的真空烘箱中干燥 24h 除去残余的溶剂; 干燥后的薄膜一部分分别浸入到 0.04mol/L HCl, 0.04mol/L HNO₃, 0.04mol/L HAc, 0.02mol/L H₂SO₄, 0.15mol/L H₃PO₄ 中各一天, 然后用去离子水冲洗。另一部分置于饱和的甲醇蒸气(室温)中 5min, 真空干燥后进行 AFM 观察。

6.2.2 表征方法

薄膜表面形态表征:

薄膜的表面形态结构是在日本精工株式会社(Seiko Instruments Industry, Co., Ltd)的 SPA300HV(带 SPI3800 控制器)原子力显微镜上观测的。采用敲击模式(DFM)扫描图象, 硅质探针悬臂, 其弹性常数和共振频率分别为 2N/m 和 68kHz。

接触角测量:

用德国生产的 KRÜSS DSA10-MK2 在室温下进行接触角的测量。所用的测试液体为去离子水, 每次所滴的液体体积为 1.5μL。

表面组成表征:

薄膜的表面组成采用 X-射线光电子能谱(VG ESCALAB MK)测量。测量时使用 Mg K_α X-射线源(hv=1253.6eV), 电压和电流分别为 14kV 和 20 mA。仪器的真空度为 1×10⁻⁷Pa。

6.3 结果与讨论

6.3.1 一元酸对胶束薄膜空穴化的影响

由 PS-b-P4VP 胶束制得的薄膜以及此薄膜分别经一元酸 0.04mol/L HNO₃, 0.04mol/L HCl, 0.04mol/L HAc 处理后原子力显微镜观测的表面形貌如图 6.1 所示。

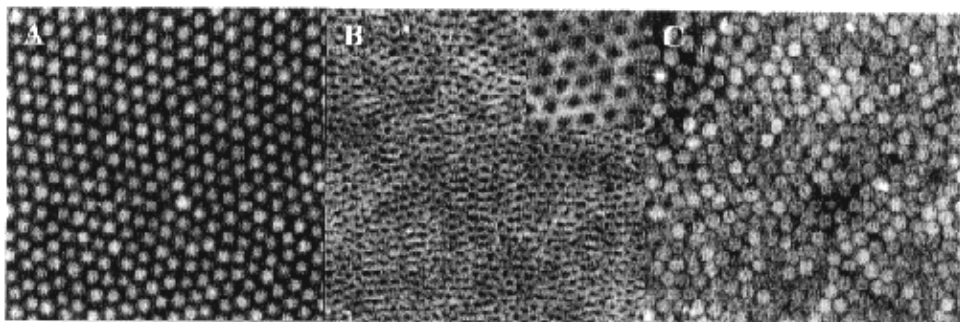


图 6.1 未处理的及经一元酸处理 24h 后的 PS-b-P4VP 胶束薄膜的 AFM 形貌图 (A) as-cast; (B) HNO_3 or HCl ; (C) HAc 图像大小为: $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ (B) 中的插图为 (B) 的局部放大部分

由图 6.1(A) 可见, PS-b-P4VP 胶束所形成薄膜中的微区的平均直径为 40~50nm, 高度为 5~6nm。由图 6.1(B) 和 (C) 可以看到, 薄膜经一元酸处理后, 均出现了空穴化的结构, 而且经 HNO_3 或 HCl 处理[图 6.1 (B)]后得到的孔径直径为 30~40nm, 深度为 3nm 左右, 其直径和深度稍大于 HAc 处理[图 6.1 (C)]后得到的孔径。经 HNO_3 或 HCl 处理[图 6.1 (B)]后胶束中的聚合物部分形成了清晰的连续相。这是因为 HNO_3 或 HCl 将 P4VP 上的 N 原子质子化并使微区发生了溶胀, 导致限制 P4VP 核微区外面很薄的一层 PS 薄膜的破裂, 破裂的 PS 薄膜迁移到了原来球状的微区与微区之间, 形成了连续相。PS 的表面能小于 P4VP 的表面能, 而且, 极性的 P4VP 段和云母有强烈的相互作用, 因此当胶束溶液旋涂到云母表面上时就有利于图 6.2 左图所示结构的形成。PS 暴露在空气表面而 P4VP 润湿云母表面并在云母表面形成一层刷子(刷子由 P4VP 段和 PS 段共同构成), 而以 P4VP 为核的胶束则沉积在这层刷子的上面。形成空穴化结构的原因是一元酸将 P4VP 上的 N 原子质子化并使微区发生了溶胀, 导致限制 P4VP 核微区的外面很薄的一层 PS 薄膜的破裂(图 6.2 右图)。用 HNO_3 或 HCl 处理后得到孔径的直径和深度均稍大于 HAc 处理后得到的孔径的原因是 HAc 为弱酸, 它电离出的氢离子要比同浓度的强酸 HNO_3 或 HCl 的少, 因此体积膨胀的程度相对来说就小, 空穴化的程度也较小, 所以, 经 HAc 处理后胶束中的聚合物没能形成

连续相。



图 6.2 未处理样品的（左图）和经一元酸水溶液处理的（右图）PS-b-P4VP 胶束薄膜形貌示意图

6.3.2 二元酸和三元酸对胶束薄膜空穴化的影响

同样方法制备的 PS-b-P4VP 胶束薄膜经二元酸 $0.02\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 处理后的表面形貌如图 6.3 所示：

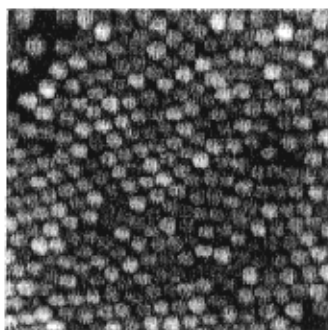


图 6.3 经 $0.02\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 水溶液处理 24h 后的 PS-b-P4VP 胶束薄膜 AFM 形貌图，图像大小： $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$

可以看到，经二元酸 H_2SO_4 处理后，胶束薄膜并没有出现空穴化的结构。用 H_3PO_4 处理薄膜，结果与图 6.3 相同，说明用 H_3PO_4 处理胶束薄膜以后，也不能得到空穴化的结构。

综上所述，嵌段共聚物胶束薄膜空穴化结构的形成强烈地依赖于所用酸中氢离子的数目，当所用酸为一元酸（例如 HCl , HNO_3 , HAc ）时，能得到空穴化的结构。而当所用酸为二元或三元酸时，都不能使胶束薄膜空穴化。用二元酸来处

理薄膜时,二元酸中的两个氢离子分别用于质子化邻近的两个 P4VP 上的 N 原子。这样 P4VP 和二元酸之间形成的离子交联有效地阻止了 P4VP 微区体积的膨胀,避免了空穴化结构的形成,此过程如图 6.4 所示。用三元酸也没能得到空穴化的结构,其原因类似于二元酸的情况。

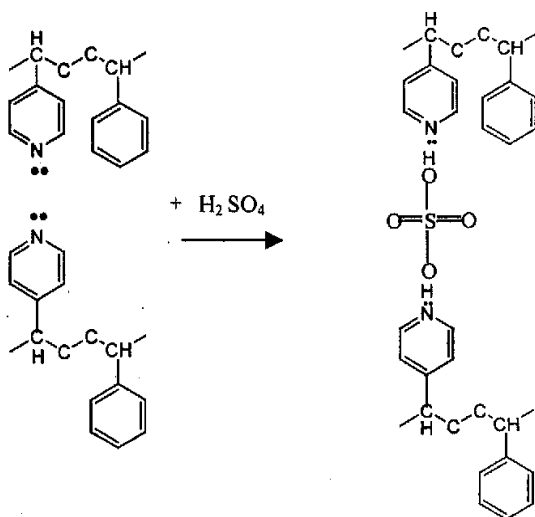


图 6.4 PS-b-P4VP 胶束和二元酸 H_2SO_4 间形成离子交联结构过程的示意图

6.3.3 溶剂蒸气对胶束薄膜形貌的影响

用溶剂蒸气处理 PS-b-P4VP 胶束薄膜也能得到与用一元酸处理所得的空穴化胶束相同的形貌。当薄膜样品暴露到其选择性溶剂中时,与不相容相相比,与溶剂相容的相要吸收更多的溶剂。但是,当薄膜样品离开溶剂蒸气氛围后,溶剂逐渐挥发,当与之不相容的相开始固化时,相容的相仍在收缩,故当溶剂完全挥发后,前者将高出后者的表面。经甲醇蒸气处理 5 min 的样品,由于甲醇是 P4VP 段的选择性溶剂,干燥后,从 AFM 的高度图来看 P4VP 相将低于 PS 相,图 6.5 所示结果符合这一推断。这一结果与用一元酸处理胶束薄膜后得到的形貌相同。

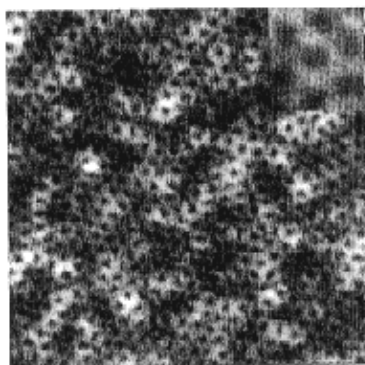


图 6.5 PS-b-P4VP 胶束薄膜在甲醇蒸气中处理 5min 后的 AFM 形貌图
图像大小: $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ 插图为局部放大图

用一元酸和用选择性溶剂蒸气来处理胶束薄膜虽然能得到相同的表面形貌，但是这两种方法的本质是否相同还需用接触角实验和 XPS 实验来进行验证。

对未处理薄膜、经过一元酸处理后的和经过甲醇蒸气处理后的薄膜分别进行了接触角表征，结果如表 6.1 所示

表 6.1 薄膜样品的接触角表征

Sample	Micellar film (Fig.6.1(A))	After treatment in unitary acids (Fig.6.1(B))	After treatment in methanol vapor (Fig.6.5)
Static contact angle (°)	86.1±0.5	36.1±1.0	24.4±1.0
Sample	After treatment by acid method and toluene vapor in turn		After treatment by methanol vapor and toluene vapor in turn
Static contact angle (°)	38.3±2.0		77.2±2.0

从表 6.1 中可以看到，未处理的薄膜，水的接触角为 86°。而经过一元酸或甲醇蒸气处理后，水的接触角分别降到了 36°和 24°。这说明薄膜经过这两种方

法处理后, 表面性质发生了很大变化, 都从疏水性表面变成了亲水性的表面。在处理过程中表面结构也可能发生了重组, 可能的机理如图 6.6 所示:

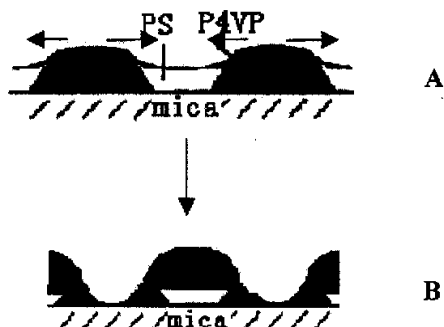
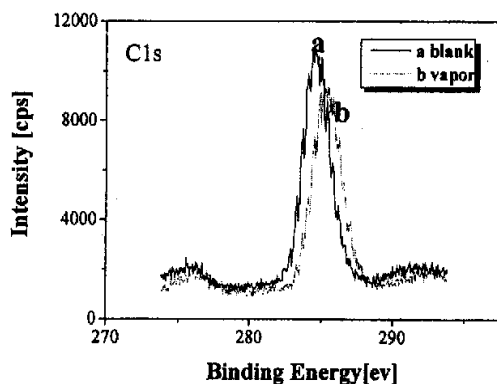


图 6.6 PS-b-P4VP 胶束薄膜由球状微区形貌 (疏水性表面) 向空穴化结构形貌 (亲水性表面) 转变的示意图, 黑色区域为 P4VP, 白色区域为 PS

当薄膜暴露到甲醇蒸气或浸入到一元酸溶液中时, P4VP_g相被溶胀致使外面很薄的一层 PS 薄破裂而流动性增加。这样在甲醇蒸气或一元酸的作用下, P4VP 将会沿图 6.6A 中箭头所示的方向迁移并将 PS 包裹住, 从而孔洞出现在表面 (图 6.6B 图)。从表 6.1 中看到: 经过甲醇蒸气或一元酸处理后的薄膜水接触角比未处理薄膜的减小了很多, 这一结果证实了 P4VP 确实暴露在了空气表面。我们又通过光电子能谱(XPS)实验对此进行了进一步的证实, 薄膜经甲醇蒸气处理前后的 XPS 结果如图 6.7 所示:

(1)



(2)

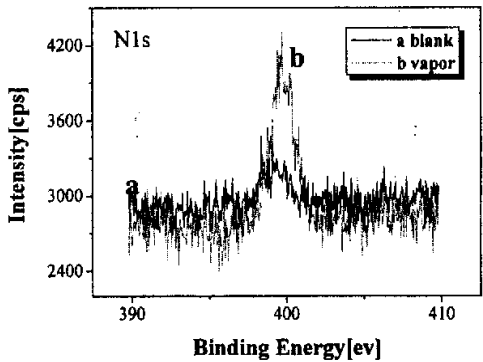


图 6.7 PS-b-P4VP 薄膜经甲醇蒸气处理前后的(1) C1s 和 (2) N1s XPS 图

从此图可以看到，经甲醇蒸气处理后，薄膜表面 C 原子的浓度减小而 N 原子的浓度增加。表 6.2 列出了处理前后表面 C 和 N 原子浓度的半定量结果。

表 6.2 甲醇蒸气处理前后 PS-b-P4VP 薄膜表面 C 和 N 原子浓度的半定量结果

Atomic concentration	(a) without treatment	(b) after treatment in methanol vapor
Carbon (C%)	98.18	93.09
Nitrogen (N%)	1.82	6.91

前面的接触角实验和 XPS 实验结果都表明：薄膜经甲醇蒸气处理后，P4VP 相暴露在空气表面，使原来的疏水性表面变成了亲水性表面。

由于用甲醇蒸气处理得到纳米孔的方法没有涉及到化学反应，所以此方法是可逆的。当用 PS 的选择性溶剂甲苯蒸气来处理这种孔结构的薄膜时，薄膜又能恢复原来的形貌结构并使亲水性表面重新变成疏水性表面。然而，用一元酸处理得到纳米孔的方法由于涉及到了化学键间的反应，所以此方法不可逆。接触角实验的结果说明溶剂蒸气的方法可逆，在表 6.1 中，经过一元酸处理的薄膜再经甲

苯蒸气处理, 处理前后接触角变化不大(处理前 36° 处理后 38°)。而经甲醇蒸气处理后的薄膜再经甲苯蒸气处理, 接触角却从 24° 增加到了 77° , 与未处理薄膜的接触角(86°)相近, 这说明溶剂蒸气的方法是可逆的。

本章所得孔的形貌与第三章的虽然相同, 但二者也有不同之处。第三章中所用薄膜是由 PS(31900)-b-P4VP(13200)的氯仿溶液旋涂得到的, 未处理薄膜表面无特征形貌。而本章中所用薄膜是由这种嵌段共聚物的甲苯溶液制得的, 未处理薄膜表面就已存在六方有序的球状微区。前者是非选择性溶剂形成的溶液而后者是选择性溶剂形成的胶束溶液。两种情况下薄膜经甲醇蒸气处理后表面的亲水性都增加, 但后者亲水性增加的程度大于前者, 原因可能是由两者制膜时所用溶液的性质不同造成的。

6.4 本章小结

用原子力(AFM)、光电子能谱(XPS)和接触角(DSA)等表征手段观察和研究了 PS-b-P4VP 薄膜经酸或选择性溶剂甲醇蒸气处理后所得纳米孔的表面形态和形成机理。

- (1) 用 P4VP 的选择性溶剂甲醇蒸气或酸的方法处理 PS-b-P4VP 胶束薄膜都能得到纳米孔结构。但是用酸这种方法时, 纳米孔的形成强烈地依靠所用酸的类型, 也就是一元酸, 二元酸还是多元酸。只有当所用酸为一元酸时才能得到纳米孔结构, 而二元酸和多元酸则都不能。
- (2) 接触角和光电子能谱的结果说明: 纳米孔结构形成的本质是薄膜经这两种方法处理后都使 P4VP 暴露在了空气表面, 并使原来疏水性的表面转变成了亲水性的表面。

参考文献:

- [1] Harada A, Kataoka K. Formation of polyion complex micelles in an aqueous milieu from a pair of oppositely-charged block- copolymers with poly(ethylene glycol) segments. *Macromolecules* 1995, 28: 5294-5299.
- [2] Scholz C, Iijima M, Nagasaki Y, Kataoka K. A Novel Reactive Polymeric Micelle

- with Aldehyde Groups on Its Surface. *Macromolecules* 1995, 28: 7295-7297.
- [3] Meier W. *Chem. Soc. Rev.* 2000, 29: 295-303.
- [4] Kim SY, Ha JC, Lee YM. Poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)- poly (ethylene oxide)/poly(epsilon-caprolactone) (PCL) amphiphilic block copolymeric nanospheres - II. Thermo-responsive drug release behaviors. *J. Controlled Release* 2000, 65: 345-358.
- [5] Jones MC, Leroux JC. Polymeric micelles – a new generation of colloidal drug carriers. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 1999, 48: 101-111.
- [6] Antonietti M, Forster S, Hartmann J. Novel amphiphilic block copolymers by polymer reactions and their use for solubilization of metal salts and metal colloids. *Macromolecules* 1996, 29: 3800-3806.
- [7] Moffitt M, Eisenberg A. Scaling relations and size control of block ionomer micro reactors containing different metal ions. *Macromolecules* 1997, 30: 4363-4373.
- [8] 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.
- [9] 尹芬芳, 史林启, 安英丽, 张望清, 何炳林, 郭世宜, 高等学校化学学报 2003, 24: 160-164.
- [10] 袁建军, 李英顺, 李小琴, 张小红, 程时远, 江雷, 封麟先, 高等学校化学学报 2003, 24: 371-373.
- [11] Meiners JC, Ritzi A, Rafailovich MH, Sokolov J, Mlynek J, Krausch G. Two-dimensional micelle formation of polystyrene-poly(vinylpyridine) diblock copolymers on mica surfaces. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. & Processing* 1995, A61: 519-524.
- [12] Li Z, Zhao W, Rafailovich MH, Sokolov J, Khougaz K, Lennox B, Eisenberg A, Krausch G. Self-ordering of diblock copolymers from solution. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118: 10892-10893.
- [13] Spatz JP, Roescher A, Moller M. Gold nanoparticles in micellar poly(styrene)-b-poly(ethylene oxide) films-size and interparticle distance control in monoparticulate films. *Adv. Mater.* 1996, 8: 337-340.
- [14] Spatz JP, Mossmer S, Hartmann C. Ordered deposition of inorganic clusters from

- micellar block copolymer films. *Langmuir* 2000, 16: 407-415.
- [15] Hedrick JL, Miller RD, Hawker CJ, Carter KR, Volksen W, Yoon DY, Trollsas M. Templating Nanoporosity in Thin-Film Dielectric Insulators. *Adv. Mater.* 1998, 10: 1049-1053.
- [16] Stein A, Melde BJ, Schrodin RC. Hybrid Inorganic-Organic Mesoporous Silicates - Nanoscopic Reactors Coming of Age. *Adv. Mater.* 2000, 12: 1403-1419.
- [17] Widawski G, Rawiso M, Francois B. Self-organized honeycomb morphology of star-polymer polystyrene films. *Nature* 1994, 369: 387-389.
- [18] Pitois O, Francois B. Formation of ordered micro-porous membranes. *Eur. Phys. J. B* 1999, 8: 225-231.
- [19] Jenekhe SA, Chen XL. Self-assembly of ordered microporous materials from rod-coil block copolymers. *Science* 1999, 283: 372-375.
- [20] Karthaus O, Maruyama N, Cieren X, Shimomura M, Hasegawa H, Hashimoto T. Water-Assisted Formation of Micrometer-Size Honeycomb Patterns of Polymers. *Langmuir* 2000, 16: 6071-6076.
- [21] Misner MJ, Skaff H, Emrick T, Russell TP. Directed deposition of nanoparticles using diblock copolymer templates. *Adv. Mater.* 2003, 15: 221-224.
- [22] Albrecht TT, Steiner R, DeRouchey J, Stafford CM, Huang E, Bal M, Tuominen M, Hawker CJ, Russell TP. Nanoscopic Templates from Oriented Block Copolymer Films. *Adv. Mater.* 2000, 12: 787-791.
- [23] Jeong U, Kim HC, Rodriguez RL, Tsai IY, Stafford CM, Kim JK, Hawker CJ, Russell TP. Asymmetric block copolymers homopolymers: Routes to multiple length scale nanostructures. *Adv. Mater.* 2002, 14: 274-276.
- [24] Xu T, Stevens J, Villa J, Goldbach JT, Guarini KW, Black CT, Hawker CJ, Russell TP. Block Copolymer Surface Reconstitution: A Reversible Route to Nanoporous Films. *Adv. Funct. Mater.* 2003, 13: 698-702.