

蝌蚪型 POSS 丙烯酸酯嵌段共聚物及其 蜂窝状多孔膜的制备和性能

余 韬 马晓燕 李毅卓 栗志广 强 秀

(西北工业大学空间应用物理与化学教育部重点实验室和陕西省高分子科学与技术重点实验室 西安 710129)

摘要 采用一锅逐步加料的原子转移自由基聚合方法(ATRP)制备了一种蝌蚪型多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)丙烯酸酯嵌段共聚物,并用静态呼吸图法制备该共聚物蜂窝状结构的多孔膜,研究成膜条件如溶剂种类、聚合物浓度、相对湿度等对聚合物多孔膜形貌的影响,以及空气/硅片、空气/水和空气/冰3种成膜界面对膜形貌的影响。结果表明,在空气/硅片界面上,以三氯甲烷为溶剂,环境相对湿度为80%,浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,可形成圆形孔的多孔膜,孔排列成六方形;在相同的条件下在空气/水和空气/冰界面上均可制备出类似规整形貌的多孔结构,但多孔膜的孔径、孔间距有很大的不同,在空气/冰界面上的孔径更小、孔间距更窄。这种多孔膜具有良好的疏水性,且其接触角随着孔径的减小而增大;该多孔膜还具有良好的耐强酸强碱性和耐热性能。

关键词 有机高分子材料,多孔膜,呼吸图法,嵌段共聚物,界面,疏水性能,耐热性能

分类号 O484

文章编号 1005-3093(2014)01-0008-07

Synthesis of Tadpole POSS Acrylate Block Copolymer as well as Preparation and Performance of Honeycomb-patterned Films from the Block Copolymer

YU Tao MA Xiaoyan* LI Yizhuo LI Zhiguang QIANG Xiu

(The Key Laboratory of Space Applied Physics and Chemistry, Ministry of Education and the Key Laboratory of Polymer Science and Technology, Shaanxi Province, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an, 710129)

Manuscript received September 17, 2013; in revised form October 27, 2013.

*To whom correspondence should be addressed, Tel: (029)88431676, E-mail: m_xiao_yana@nwpu.edu.cn

ABSTRACT A honeycomblike porous film has been fabricated from a homogeneous solution of tadpole POSS acrylate block copolymer (POSS-PMMA-*b*-PS), which was made *via* atom transfer radical polymerization (ATRP) polymerization in one pot, using the static breath figures method. Taking into account of the formation mechanism of the pore, the influencing factors, such as the kind of solvent, the concentration of the solution and relative humidity for the formation of self-assembled block copolymer membrane, have been evaluated, and especially, the effects of interfaces, including air/glass wafer, air/water and air/ice interfaces, were investigated. The results show that cycloidal bubble arrays can be prepared when chloroform was chosen as solvent, concentration of POSS-PMMA-*b*-PS was $20\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, relative humidity was 80%, and the solution was cast on the air/glass wafer interface; well-patterned membrane can also be prepared when the solution was cast on air/water and air/ice interfaces in the same condition; nevertheless, the pore size and hole spacing of the latter was much smaller. The result of static contact angle with water analysis shows that this porous film has good hydrophobic performance, and the contact angle increases with the decrease of pore size; the porous film shows excellent resistance to acid, alkaline and heat.

KEY WORDS organic polymer materials, porous membranes, breath figures, block copolymer, interfaces, hydrophobicity, heat resistance

多孔膜在生物医药^[1]、光伏材料^[2]、催化支撑和模板^[3]、细胞培养支撑^[4]、超疏水表面^[5]和分离膜^[6]等

2013年9月17日收到初稿;2013年10月27日收到修改稿。

本文联系人:马晓燕

方面有广阔的应用前景,具有反应性聚合物支撑的多孔膜可应用于电池分离膜^[7]。在制备微米级和纳米级多孔膜材料的方法中,呼吸图法过程简单且造价低廉^[2,8-10]。

使用不同的成膜材料, 研究溶剂^[11]、聚合物浓度^[12, 13]、相对湿度^[14]、温度^[15]、粘度^[16]等对多孔膜形貌的影响比较多。随着各种新型功能性聚合物的成功合成以及高新技术领域对高性能多孔膜的需求, 使用新型聚合物制备功能多孔膜的研究非常必要。本文用单官能度的低聚倍半硅氧烷(POSS)为引发剂, 甲基丙烯酸甲酯(MMA)和苯乙烯为共聚单体, 通过一锅逐步加料的原子转移自由基聚合的方法(ATRP)合成以 POSS 为头, 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)与聚苯乙烯(PS)嵌段共聚物为臂的杂化共聚物 POSS-PMMA-*b*-PS; 并以 POSS-PMMA-*b*-PS 为成膜材料, 制备规整结构的聚合物多孔膜; 探索溶剂、聚合物浓度和相对湿度(RH)对多孔膜形态的影响, 探索成膜界面对孔形貌的影响规律; 并在此基础上分析膜的疏水性、耐酸碱性和耐热性能。

1 实验方法

1.1 POSS-PMMA-*b*-PS 的合成原料

实验用原料: 五甲基二乙烯基三胺(PMDETA), 纯度 99%; 氯化亚铜(CuCl), 分析纯; 甲基丙烯酸甲酯(MMA)、苯乙烯(St)、甲苯、四氢呋喃(THF)、三氯甲烷(CF)、二氯甲烷(DCM): 分析纯; 其它试剂均为分析纯。其中, MMA、St 须先用 5%NaOH 溶液清洗, 再用蒸馏水洗至中性, 加入适量无水 MgSO₄ 静置 24 h 后减压蒸馏, 放置于冷藏条件下密封待用。

1.2 POSS-PMMA-*b*-PS 的合成

采用一锅逐步加料的 ATRP 方法合成 POSS-PMMA-*b*-PS: 0℃下在 100 mL 三口烧瓶中分别加入单氯丙基 POSS(方法参考[17]), PMDETA, CuCl, MMA 和甲苯(其中, 投入的 POSS, PMDETA 和 CuCl 摩尔比为 1:1:3), 抽真空-放氮气 3 次。缓慢升温到 100℃后反应 24 h。再按比例加入 St, 继续反应 24 h。反应结束后用四氢呋喃反应液稀释, 过中性氧化铝柱子, 用无水甲醇将滤液沉淀后真空干燥 24 h, 得到白色固体。

1.3 测试与表征

用 Bruker AVANCF-500 MHz 核磁共振波谱仪测定 ¹H NMR 谱, 以三氯甲烷作为溶剂, 以 TMS(四甲基硅烷)为标准物质, 测定温度 298 K; 用 DION-EX BJ/U3000 凝胶渗透色谱-多角激光来测定 GPC, 色谱柱中的溶剂为四氢呋喃, 淋洗液流速为 0.500 mL/min, 测定温度为 298 K; 用 TESCAN VEGA 3 LMH 型扫描电子显微镜(SEM)观察制备出的多孔膜形貌, 测试前对样品真空溅射 Pt, 加速电压为 10 kV; 用 JC2000D4 接触角测量仪直接测量接触角, 分析多孔膜的疏水性能。

2 结果与讨论

2.1 嵌段共聚物结构分析

图 1 给出了杂化嵌段共聚物的 ¹H NMR 谱和 GPC 曲线。结合嵌段共聚物的结构, 通过化学位移推测质子所属的基团。如图 1 所示, 在 $\delta=6.27-7.23$ 出现了 POSS 核和 PS 嵌段中苯环的特征质子峰, $\delta=3.60$ 处有一个强吸收峰, 归属于 PMMA 结构单元中甲基的氢质子振动峰, 在 $\delta=1.81-1.90$ 处的多重峰, 归属于 PMMA 链节中亚甲基质子峰和 PS 链节中次甲基质子峰的重叠, 在 $\delta=1.42$ 处的宽峰归属于 PS 结构单元中亚甲基的质子振动峰, $\delta=1.25$ 处的小峰归属于与 POSS 核相连的第二个亚甲基的峰, 而 $\delta=1.02$ 和 0.84 处出现了 PMMA 链节上侧甲基质子峰, 分别属于 PMMA 的头头连接和头尾连接。对 $\delta=3.60$ 及 1.42 处的氢原子振动峰进行积分, 峰面积之比为 1:0.86, 由此可推断 PMMA 与 PS 链段数目比为 317:273, 记作 POSS-PMMA₃₁₇-*b*-PS₂₇₃。另外, GPC 的结果显示其 PDI 值相对较小, 表明合成反应符合活性可控的特点。

2.2 多孔膜形貌的影响因素

呼吸图法是一种简单的制备规整结构多孔膜的方法, 但是孔的形貌受制备过程中的气流速度、湿度变化、溶剂种类、聚合物浓度、聚合物种类以及成膜温度等的影响很大。静态呼吸图法可排除动态呼吸图法中气流速度与湿度变化等因素的影响^[11, 14], 本文以 POSS-PMMA₃₁₇-*b*-PS₂₇₃ 嵌段共聚物为成膜材料, 用静态呼吸图法制备多孔膜, 优化成膜条件, 并分析界面对膜形貌的影响。

2.2.1 溶剂对多孔膜形貌的影响 为了分析溶剂种类对膜形貌的影响, 选用三氯甲烷、二氯甲烷和四氢呋喃为溶剂, 控制相对湿度为 80%, 在空气/硅

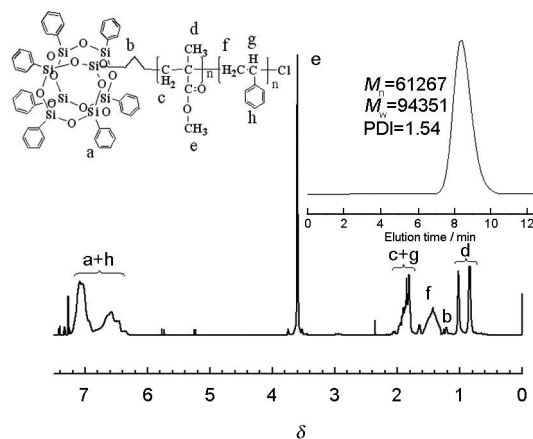


图 1 蝌蚪型嵌段共聚物的 ¹H NMR 谱和 GPC 曲线
Fig.1 ¹H NMR spectra and GPC curve of the tadpole block copolymer

片界面下成膜,结果如图2所示。可以看出,以三氯甲烷为溶剂可得到规整的多孔膜,而用二氯甲烷作溶剂时只能形成不规整的多孔膜结构;当用四氢呋喃做溶剂时几乎不能形成多孔膜。可从这几种溶剂与水的相容性方面加以分析。四氢呋喃与水的混溶性最好,二氯甲烷微溶于水,而三氯甲烷几乎不溶于水。当水珠凝结在聚合物溶液表面时,若溶剂为四氢呋喃则水珠会很快溶解在溶液中,溶剂和水都完全挥发后就不会有多孔形貌形成;若溶剂为二氯甲烷或三氯甲烷,则形成的水珠能顺利生长成为模

板。但是二氯甲烷的极性比三氯甲烷强,形成的水珠在二氯甲烷溶液表面会倾向于铺展,加之二氯甲烷的挥发速率大于三氯甲烷,溶剂的快速挥发对水珠的有序重排是不利的,因而不易形成具有规整排列的多孔膜。因此,对于该成膜共聚物,多孔结构的形成与溶剂的憎水性、极性以及挥发速率有关。憎水性较强、极性较弱且挥发速较慢的溶剂有利于形成规整结构的多孔膜。基于以上考虑,本文选用三氯甲烷为溶剂。

2.2.2 聚合物浓度对多孔膜形貌的影响 图3

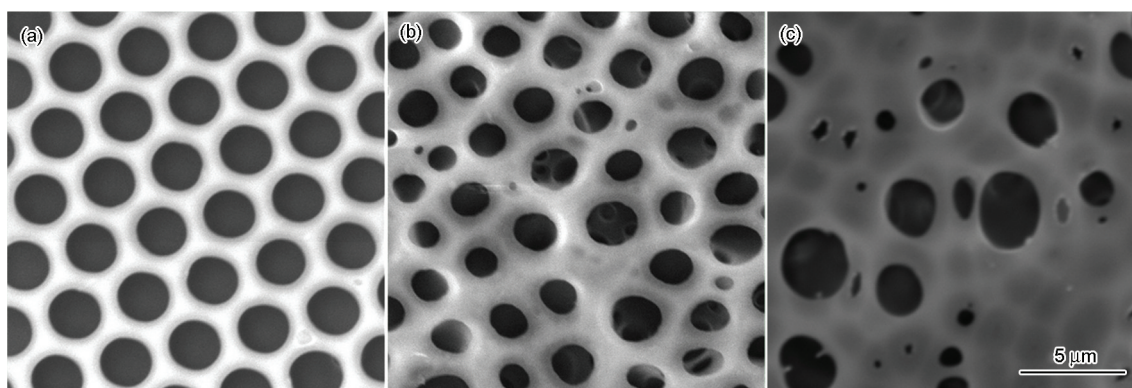


图2 分别用三氯甲烷、二氯甲烷和四氢呋喃为溶剂使用 $20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 嵌段物溶液在空气/硅片界面上制备的多孔膜形态

Fig.2 SEM images of porous films using chloroform (a), dichloromethane (b) or tetrahydrofuran (c) as the solvent from block copolymer obtained from a polymer solution ($20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) at an air/glass wafer interface

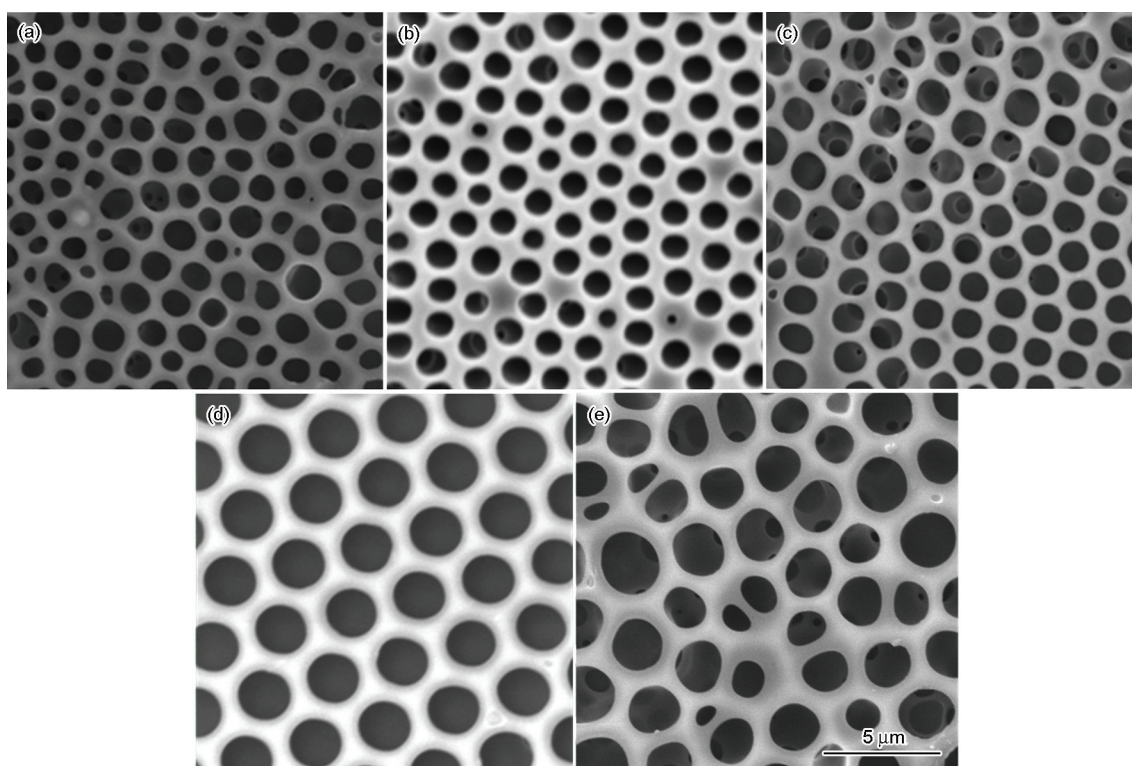


图3 聚合物浓度提高对80% RH时在空气/硅片界面上多孔膜形貌的影响

Fig.3 SEM images of porous films from block copolymer chloroform solution casting at air/glass wafer interface, 80% RH, with different polymer concentration (a) $5 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$; (b) $10 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$; (c) $15 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$; (d) $20 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$; (e) $30 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$

给出了聚合物三氯甲烷溶液在不同浓度, 湿度为 80% 时多孔膜的形态。可以看出, 聚合物溶液浓度为 $20 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时制备的多孔膜结构比较规整。其原因是, 当溶液浓度较高时聚合物溶液的阻滞作用相对比较大, 液膜表面形成的小水珠不能很好地同步合并生长, 当溶剂与水珠完全挥发时留在表面的孔的形貌不规整。当溶液浓度很低时初始在液膜表面形成的水珠比较多, 水珠受到毛细作用而合并的趋势比较大, 但是由于这类溶剂的蒸汽压比较大, 溶剂挥发比较快, 聚合物溶液阻滞的作用增长的比较快, 当溶液的阻滞作用大于水珠的毛细作用时水珠无法合并生长。当这点出现的较早时, 则形成孔径不均匀的多孔膜。因此, 规整结构多孔膜的形成与溶液的阻滞作用有关, 而当成膜材料一定时阻滞作用与成膜溶液的初始浓度有关。为了制备更规整的多孔结构, 选择溶剂浓度为 $20 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

2.2.3 湿度对多孔膜形貌的影响 图 4 给出了聚合物三氯甲烷溶液浓度为 $20 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时在不同相对湿度下的多孔膜形貌。为了对比, 各膜的孔径和孔间距列于表 1。可以看出, 相对湿度为 60%-80% 时均能形成蜂窝型结构, 而相对湿度为 80% 时孔的形貌最规整。由表 1 可见, 相对湿度在 60% 到 80% 范围内时, 随着相对湿度的增加孔径增大。其

原因可能是, 随着相对湿度的提高小水珠凝结和合并的速度增加^[18, 19], 当达到平衡状态时水珠尺寸较大。而当相对湿度太高时(如 90% 时)凝结在聚合物表面的水珠很多, 水珠成核增长过程过快, 在其它条件相同的情况下形成大小不一的水珠。

2.2.4 界面对多孔膜形貌的影响 研究表明, 成膜界面的性质对孔结构有很大的影响^[23]。聚合物三氯甲烷溶液浓度为 $20 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, 湿度为 80% 时在空气/硅片、空气/水和空气/冰界面形成的多孔膜的形态, 如图 5 所示, 其孔径和孔间距列于表 2。可以看出, 在这几种界面上均可形成规整多孔膜, 而且规整结构的膜面积比较大(图 5d)。但是, 在硅片及水界面上形成的膜孔的排列类似正六边形结构, 而在

表 1 多孔膜在不同相对湿度下孔的分布

Table 1 Distribution of porous films at various relative humidity

RH	Pore size/ μm	Hole spacing/ μm
60%	2.05 ± 0.19	0.39 ± 0.14
70%	2.17 ± 0.16	0.43 ± 0.14
75%	2.35 ± 0.20	0.30 ± 0.08
80%	2.46 ± 0.20	0.92 ± 0.15
90%	--	--

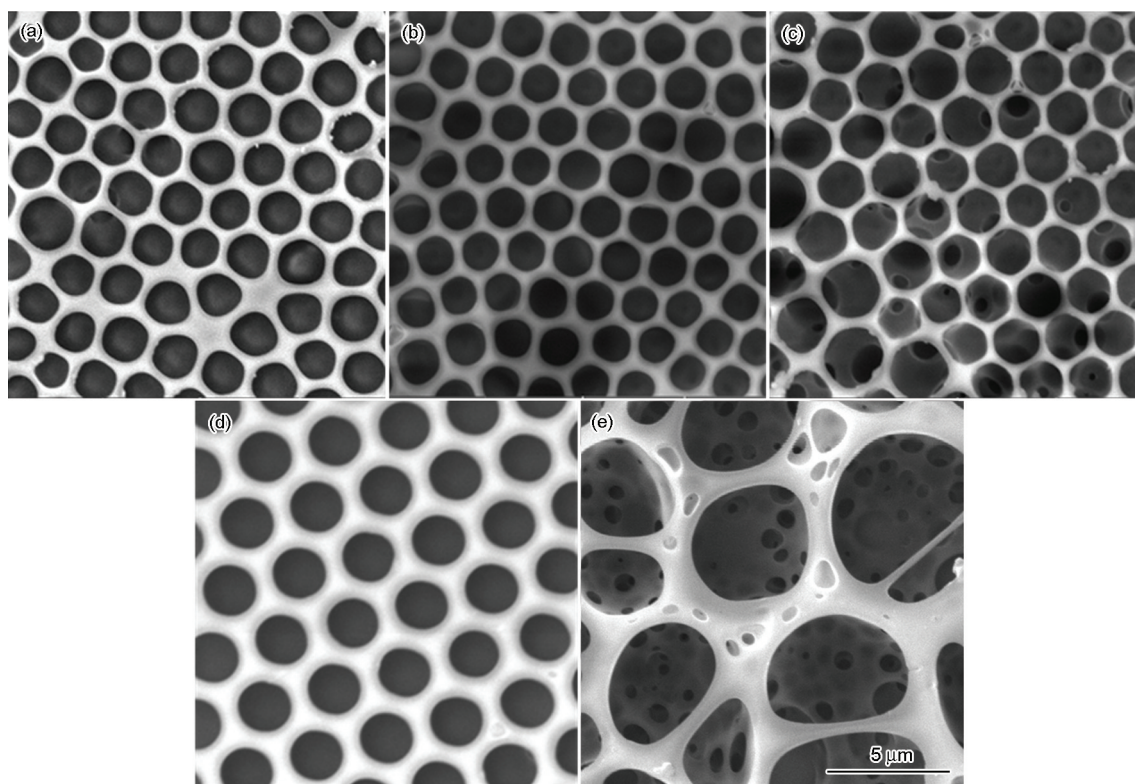


图 4 $20 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 聚合物三氯甲烷溶液在空气/硅片界面成膜, 相对湿度提高对膜形态的影响
Fig.4 Relative humidity dependence of the pore sizes of copolymer chloroform solution at the optimum concentration $20 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, (a) 60% RH; (b) 70% RH; (c) 75% RH; (d) 80% RH; (e) 90% RH

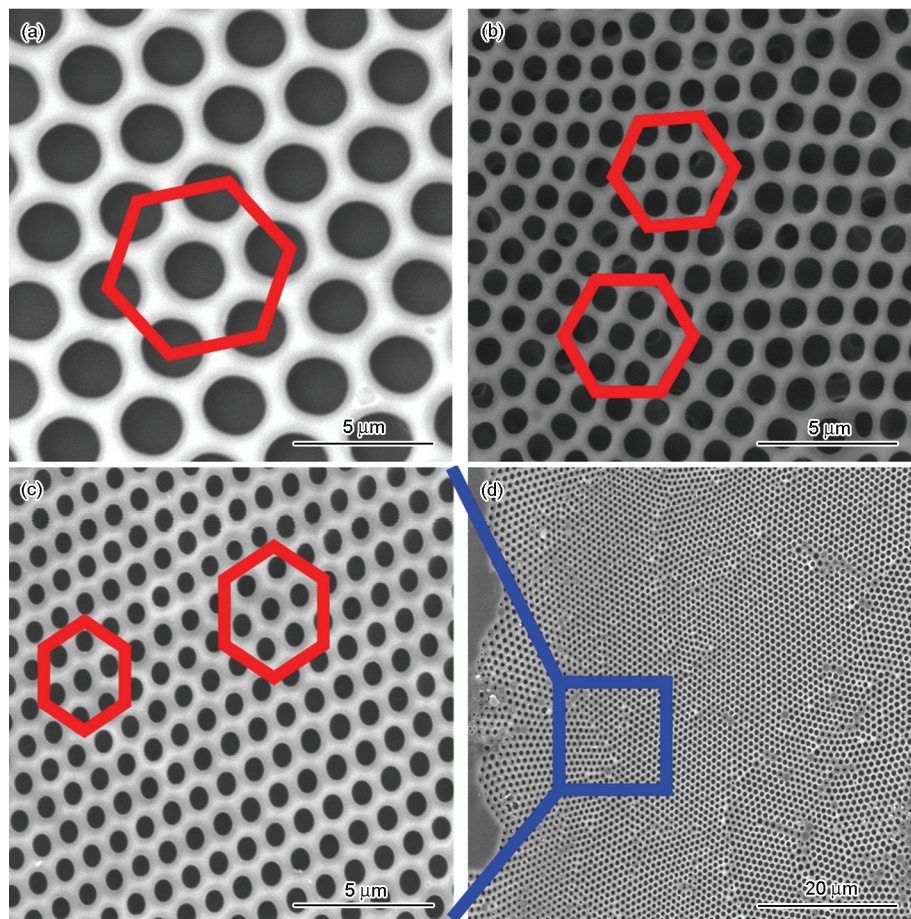


图5 $20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 聚合物三氯甲烷溶液在空气/硅片、空气/水和空气/冰界面形成的多孔膜形态
Fig.5 SEM images of porous films from block copolymer casting at optimism condition, obtained from different two-phase interfaces, (a) air/glass wafer; (b) air/water; (c, d) air/ice

表2 不同界面上多孔膜孔的分布

Table 2 Distribution of porous membranes at various interfaces

Interface	Pore size/ μm	Hole spacing/ μm
air/glass wafer	2.46 ± 0.20	0.92 ± 0.15
air/water	1.39 ± 0.20	0.32 ± 0.20
air/ice	0.85 ± 0.21	0.54 ± 0.15

冰界面上形成的膜孔的排列为平行六边形。同时还可见,在空气/硅片界面形成的孔径远大于另外两个界面下形成的孔径,且孔间距小于另外两个界面下的孔间距。其原因是,与空气/水或空气/冰界面相比,空气/硅片界面上与硅片相接触处液膜的温度较高,该温度与环境的温度差较小,造成溶剂挥发较慢,结果水滴成核增长速率减慢,孔间距较大。另外,溶液的粘度还与其温度有关。在较高温度下溶液粘度较低,其阻滞作用较弱,水珠的合成趋势较大,从而形成较大的孔径。因此,多孔结构的形成与液膜的上下界面温度差以及阻滞作用有关。温度差越小阻滞作用越弱,越容易形成孔径及孔间距更大的多孔膜。

2.3 多孔膜的性能

蜂窝状多孔膜具有很多优点。本文将 $20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的聚合物三氯甲烷溶液在相对湿度为 80% 时,滴在空气/硅片界面制成多孔膜,研究蜂窝状多孔膜的疏水性能、耐酸碱性与耐高温性。

2.3.1 多孔膜的疏水性 研究表明,表面微纳结构的凸起影响其疏水性^[20,21]。为研究多孔膜的疏水性,通过静态水接触角测试测量水珠在多孔膜表面的接触角,结果如图6所示。图6中接触角图片高度与接触角的大小一致,图的底部是表面对应的SEM图。可以看出,相对于光滑的平面膜,多孔膜的接触角有较大的提高,这是多孔膜表面比较粗糙、基体和水珠之间的接触面积较小^[22]、膜的表面润湿性下降造成的。另外还可观察到,图6b、c、d多孔膜的接触角随着孔径的减少而略有增大,可能是随着多孔膜孔径的减少膜的表面粗糙度相对提高。

2.3.2 多孔膜的耐酸碱性能 将多孔膜分别在 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸溶液和氢氧化钠溶液中浸泡 24 h,观察多孔膜的形态,结果如图7所示。可以发现,这种膜经过酸和碱处理后结构都很完整,因为杂化共聚

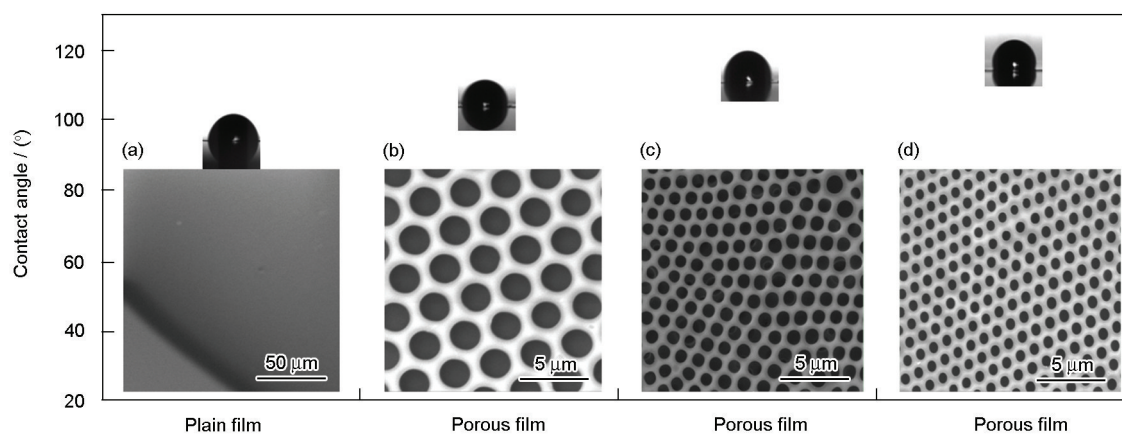


图6 平面膜(相对湿度 15%)和不同孔径多孔膜的静态接触角

Fig.6 Static contact angles and porosity measured on flat films (obtained under 15% RH via spin-coating) and on porous membranes of different pore sizes

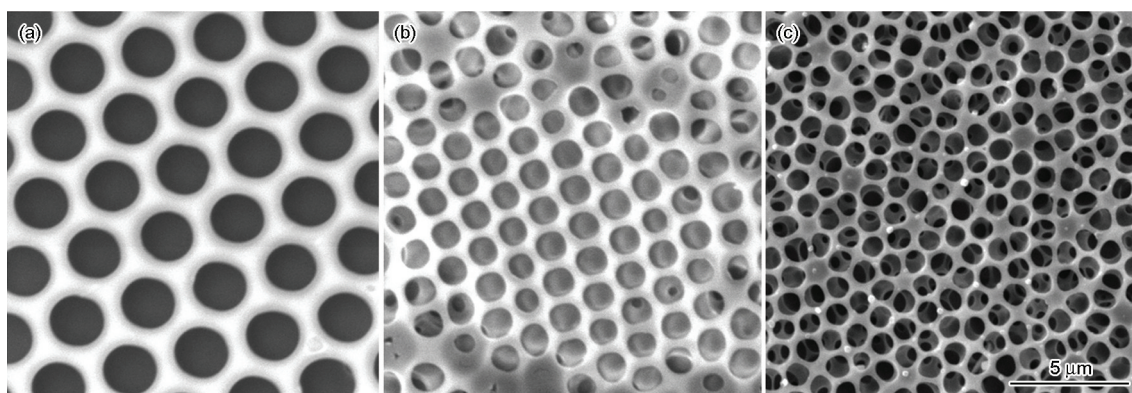


图7 聚合物多孔膜在处理前及在 $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸溶液和氢氧化钠溶液中浸泡 24 h 后的形态

Fig.7 Bubble arrays from copolymer before (a) and after exposing to $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ hydrochloric acid solution (b) and sodium hydroxide solution (c) for 24 h

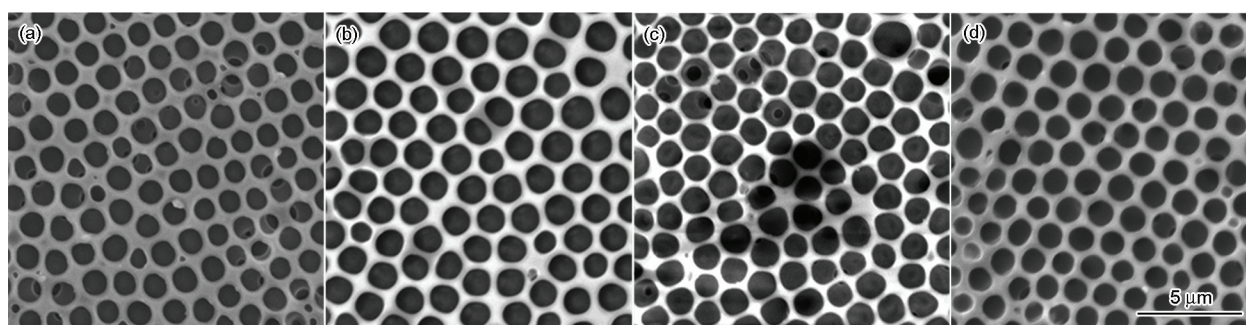


图8 多孔膜在不同温度的热空气中热老化 1 h 后的形态

Fig.8 Bubble arrays from block copolymer after exposing to the air and heating for 1 h (a) 80°C ; (b) 100°C ; (c) 120°C ; (d) 140°C

物含有耐酸碱的 POSS 核以及聚甲基丙烯酸甲酯与聚苯乙烯嵌段。

2.3.3 多孔膜的热稳定性 将多孔膜分别在 80°C 、 100°C 、 120°C 和 140°C 的空气中热老化 1 h, 分析多孔膜的形态变化, 结果如图 8 所示。多孔膜在 140°C 高温下的结构依然完整, 表明这种含 POSS 结构的聚合物多孔膜具有良好的耐热性, 而且耐温性

高于该聚合物中各自嵌段所具有的玻璃化温度。

3 结 论

采用一锅逐步加料的原子转移自由基聚合方法 (ATRP) 可制备一种蝌蚪型 POSS 丙烯酸酯嵌段杂化共聚物, 以这种嵌段共聚物为成膜材料, 用静态呼吸图法可制备具有蜂窝型结构的多孔膜。

以三氯甲烷为溶剂,环境相对湿度为80%,共聚物溶液浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时在空气/硅片、空气/水和空气/冰界面均可制备规整的圆形孔多孔膜;在空气/硅片、空气/水界面上孔的排列为正六边形;而空气/冰界面上获得类似平行六边形的多孔结构。

在不同的界面制备出的多孔膜其孔径、孔间距有很大的差别;在空气/冰界面上制备的膜其孔更加致密。这种多孔膜表面为疏水结构,且具有良好的耐强酸强碱和耐热性能。

参考文献

- X. Li, L. Zhang, Y. Wang, X. Yang, N. Zhao, X. Zhang, J. Xu, A bottom-up approach to fabricate patterned surfaces with asymmetrical TiO_2 microparticles trapped in the holes of honeycomblike polymer film, *Journal of the American Chemical Society*, **133**(11), 3736 (2011)
- U. H. F. Bunz, Breath figures as a dynamic templating method for polymers and nanomaterials, *Advanced Materials*, **18**(8), 973(2006)
- H. Tsai, Z. Xu, R. K. Pai, L. Wang, A. M. Dattelbaum, A. P. Shreve, H. L. Wang, M. Cotlet, Structural dynamics and charge transfer via complexation with fullerene in large area conjugated polymer honeycomb thin films, *Chemistry of Materials*, **23**(3), 759(2010)
- S. Yin, Y. Zhang, J. Kong, C. Zou, C. M. Li, X. Lu, J. Ma, F. Y. C. Boey, X. Chen, Assembly of graphene sheets into hierarchical structures for high-performance energy storage, *ACS Nano*, **5**(5), 3831 (2011)
- A. S. de León, A. del Campo, M. Fernández-García, J. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz-Bonilla, Hierarchically structured multifunctional porous interfaces through water templated self-assembly of ternary systems, *Langmuir*, **28**(25), 9778(2012)
- L. S. Wan, J. W. Li, B. B. Ke, Z. K. Xu, Ordered microporous membranes templated by breath figures for size-selective separation, *Journal of the American Chemical Society*, **134**(1), 95(2012)
- Y. Uetani, K. Kii, T. Ichikawa, M. Satsuma, S. Nishikawa, S. Bessho, Reactive polymer-supported porous film for battery separator, method for producing the porous film, method for producing battery using the porous film, and electrode/porous film assembly. US Patent, US0004654(2013)
- N. E. Zander, J. A. Orlicki, A. S. Karikari, T. E. Long, A. M. Rawlett, Super-hydrophobic surfaces via micrometer-scale templated pillars, *Chemistry of Materials*, **19**(25), 6145(2007)
- L. S. Wan, B. B. Ke, J. Zhang, Z. K. Xu, Pore shape of honeycomb-patterned films: modulation and interfacial behavior, *The Journal of Physical Chemistry B*, **116**(1), 40(2011)
- JIA Ruokun, LIN Songzhu, HE Aimin, ZHAO Qingxiao, BAI Yubai, Fabrication of highly transparent regular Ag arrays, *Chemical Journal of Chinese Universities*, **33**(8), 1809(2012)
(贾若琨, 林松竹, 何爱民, 赵晴潇, 白玉白, 高透光性有序银网阵列的制备, 高等学校化学学报, **33**(8), 1809(2012))
- LÜ Huichao, XU Shengang, ZHAO Qiaoling, HUANG Jin, CAO Shaokui, MA Zhi, Block copolymers based on polymethylene: synthesis and fabrication of their porous films, *Acta Chimica Sinica*, **69**(9), 1126(2011)
(吕会朝, 徐慎刚, 赵巧玲, 黄晋, 曹少魁, 马志, 基于聚亚甲基的三嵌段聚合物: 合成及其多孔薄膜的制备, 化学学报, **69**(9), 1126(2011))
- A. Sanz de Leon, A. del Campo, M. Fernández-García, J. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz-Bonilla, Fabrication of structured porous films by breath figures and phase separation processes: tuning the chemistry and morphology inside the pores by using click chemistry, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**(9), 3943(2013)
- A. Gugliuzza, M. C. Aceto, F. Macedonio, E. Drioli, Water droplets as template for next-generation self-assembled poly-(etheretherketone) with cardo membranes, *The Journal of Physical Chemistry B*, **112**(34), 10483(2008)
- GENG Fenghua, CHEN Jianzhuang, ZHAO Qiaoling, LI Jian, MA Zhi, Fabrication of polymethylene-*b*-poly (methyl methacrylate) porous films *via* breath-figure method, *Acta Chimica Sinica*, **69**(22), 2741(2011)
(耿风华, 陈健壮, 赵巧玲, 李剑, 马志, 呼吸图法制备聚亚甲基-*b*-聚甲基丙烯酸甲酯多孔薄膜, 化学学报, **69**(22), 2741(2011))
- LIU Ruilai, HAN Jing, CHEN Xiujuan, LEI Shenghong, LIU Haiqing, Fabrication and control of polylactide honeycomb porous films by breath figure method, (3), 291(2012)
(刘瑞来, 韩静, 陈秀娟, 雷声宏, 刘海清, 聚乳酸蜂窝状多孔膜的形成与控制, 高分子学报, (3), 291(2012))
- M. Hernández-Guerrero, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik, M. H. Stenzel, Polystyrene comb polymers built on cellulose or poly (styrene-co-2-hydroxyethylmethacrylate) backbones as substrates for the preparation of structured honeycomb films, *European Polymer Journal*, **41**(10), 2264(2005)
- L. Wang, K. Zeng, S. Zheng, Hepta(3, 3, 3-trifluoropropyl) polyhedral oligomeric silsesquioxane-capped poly(N-isopropylacrylamide) telechelics: Synthesis and behavior of physical hydrogels, *ACS Applied Materials and Interfaces*, **3**(3), 898(2011)
- K. H. Wong, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik, M. H. Stenzel, Honeycomb structured porous films from amphiphilic block copolymers prepared via RAFT polymerization, *Polymer*, **48**(17), 4950 (2007)
- J. Peng, Y. Han, Y. Yang, B. Li, The influencing factors on the macroporous formation in polymer films by water droplet templating, *Polymer*, **45**(2), 447(2004)
- L. Jiang, R. Wang, B. Yang, T. Li, D. Tryk, A. Fujishima, K. Hashimoto, D. Zhu, Binary cooperative complementary nanoscale interfacial materials, *Pure and Applied Chemistry*, **72**(1), 73(2000)
- A. Limaye, R. Narhe, A. Dhote, S. Ogale, Evidence for convective effects in breath figure formation on volatile fluid surfaces, *Physical Review Letters*, **76**(20), 3762(1996)
- K. Ramaratnam, S. K. Iyer, M. K. Kinnan, G. Chumanov, P. J. Brown, I. Luzinov, Ultrahydrophobic textiles using nanoparticles: lotus approach, *J. Eng. Fiber. Fabr.*, **3**, 1(2008)