文章编号：1006-9941(2014)01-0108-08

基于自组装方法制备纳米含能材料的研究进展

宋 杉[1,2]，向 斌[1]，张朝阳[2]，周 阳[2]
(1. 重庆大学化学化工学院，重庆 400044；2. 中国工程物理研究院化工材料研究所，四川 绵阳 621900)

摘 要：纳米含能材料具有优异的性能，近年来已成为纳米材料和含能材料两个研究领域的热点之一。简要介绍了纳米含能材料常用的制备方法，分析了已有的纳米含能材料自组装制备方法，提出了大分子自组装制备纳米含能材料的新思路。综述了大分子自组装及其与纳米粒子协同自组装用于纳米材料制备方面的研究进展。分析表明，基于大分子自组装制备纳米含能材料具有良好的应用前景，但是目前仍处于探索阶段，今后还需要从理论和实验两个方面进行更加深入的研究。

关键词：材料科学；纳米含能材料；大分子自组装；综述
中图分类号：TJ55；TB34 **文献标志码**：A **DOI**：10.3969/j.issn.1006-9941.2014.01.022

1 引 言

传统含能材料已难以满足“高效毁伤、高生存能力以及环境友好”等苛刻要求，现阶段面临严峻的挑战。为突破传统含能材料的限制，含能材料纳米化研究已成为含能材料的前沿领域之一，受到了广泛地关注[1]。但是与纳米含能材料有关的基础科学问题还缺少系统的研究，其中关键原因之一就是受限于纳米含能材料的制备方法，这也为加大基础理论和应用探索研究设置了障碍[2]。因此，制备纳米含能材料的新方法探索是一项具有重要意义和应用前景的工作。

在材料制备领域中，采用自组装特别是大分子自组装方法制备纳米材料已成为研究热点之一，近年来备受关注。这主要是因为大分子自组装方法在调控材料结构与性能等方面具有显著的优势。但是，这种先进方法在含能材料领域的应用还较少。通过分析已有的纳米含能材料自组装制备研究进展提出将大分子自组装方法用于纳米含能材料制备。这是大分子自组装与纳米含能材料两个前沿领域的交叉尝试，为纳米含能材料的基础研究和应用探索提供一种新的思路，也是纳米含能材料制备方法的一种新尝试。本研究在简要回顾与评价纳米含能材料常用制备方法的基础上，综述了大分子自组装及其与纳米粒子协同自组装的研究进展，并与纳米含能材料的制备进行了关联与展望。

收稿日期：2013-04-27；**修回日期**：2013-07-07
基金项目：中国工程物理研究院基金(2012B0302037)
作者简介：宋杉(1988-)，男，在读硕士，主要从事含能材料理论计算研究。e-mail：blueskysghhjz@163.com
通信联系人：周阳(1980-)，男，副研究员，主要从事含能材料理论研究。e-mail：zhouy@caep.cn

2 纳米含能材料的制备研究

纳米含能材料是氧化剂和燃料的纳米尺度结合，并可通过尺度变化来调控其性能的新型含能材料[2]，可以分为纳米单质含能材料与纳米复合含能材料。其中，纳米单质含能材料主要是指氧化剂与燃料处于同一分子中的单质炸药纳米晶体，其涉及的主要制备方法有高能机械球磨法、高速流粉碎法等自上而下的物理方法；以及溶胶凝胶法、微乳法等自下而上的化学方法。Ulrich 等[3]采用超临界流体法得到了纳米级的三硝基甲苯(TNT)、环三亚甲基三硝胺(RDX)等单质炸药晶体。Alla 等[4]采用蒸发冷凝沉积法得到了纳米级的 RDX 和硝酸铵。吕春绪等[5]采用重结晶法制备出了纳米到微米级的 RDX。Tillotson 等[6]率先使用溶胶凝胶法制备了纳米级 RDX 和季戊四醇四硝酸酯(PETN)晶体。纳米单质炸药具备普通炸药所没有的一些优异性能，如爆速高、能量释放充分、燃烧完全、安全性好等。但是纳米粉体分散难的问题目前依然制约着其纳米尺度优点的发挥，而纳米复合含能材料可以有效改善其分散性，协同各组分优点，以提高实际使用效果。目前，纳米复合含能材料最常见的一种制备方法就是溶胶凝胶法[6-7]。该方法一般是由骨架材料形成无序纳米孔洞，然后在孔内捕获纳米级炸药晶体等形成纳米复合含能材料。美国 LLNL 国家实验室的 Simpson 和 Tilloston

等[7-8]最先将该方法用于制备纳米复合含能材料。国内郁卫飞等[9-10]也对该方法进行了研究，制备出的RDX/间二苯酚-甲醛缩聚物(RF)纳米复合薄膜，可以通过改变RDX含量调整能量输出，在微型火工器件中具有潜在的应用价值。另外张景林等[11-12]在溶胶凝胶法方面也做了大量的工作，制备出了SiO_2/RDX纳米薄膜以及SiO_2/RDX/AP/Al、Fe_2O_3/RDX/Al等纳米复合含能材料。目前，一般的溶胶凝胶法所用骨架材料主要是不含能的无机/有机杂化结构，含量稍有增加就会对能量输出产生较大的负面影响，限制了其应用。因此Tappan和Brill等[13-14]使用含能聚合物聚叠氮缩水甘油醚(GAP)和硝化棉(NC)来制备凝胶，成功制得高度均质的纳米复合含能材料GAP/六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)和NC/CL-20，使能量损失降到最低。但是在制备过程中使用异氰酸酯与GAP或NC的端羟基的固化反应来制备凝胶骨架，Provatas等[15]研究发现异氰酸酯固化剂会导致其老化性能变差。此外，凝胶在干燥过程中，极易引起孔隙收缩塌陷，导致颗粒团聚。实际上，溶胶凝胶法可以认为是一种自组装方法，只是目前还无法采用此方法实现精确调控。蔡华强等[16]已开始尝试采用自组装方法准确调控纳米含能材料尺寸，即在介孔内通过小分子自组装方式填入4-硝基苯肼，制得主客体有机-无机式复合含能材料。但该方法是先制得孔洞尺寸一定的介孔材料，后添加含能材料，因此对含能材料的选择性强，导致填入量有限。目前，在纳米材料领域常用的大分子协同自组装的方式则可以实现纳米尺寸的准确控制。

3 大分子自组装

大分子自组装，指的是大分子与大分子、小分子、或者纳米粒子之间通过非共价键的相互作用，自发地构建成具有特殊结构和形状的稳定集合体的过程[17]。由于刚性链段的各向异性和取向有序性，使得刚柔嵌段共聚物具有更为丰富的自组装结构，是目前大分子自组装主要研究领域之一[18-19]。Jenekhe等[20]研究了刚柔嵌段共聚物聚苯基喹啉-*b*-聚苯乙烯(PPQ-*b*-PS)的自组装，发现了中空球状、柱状等自组装结构(图1a)，并成功将富勒烯填入球体空穴中(图1b)，从而使这种结构具有特殊的光电性能。随后又发现该共聚物可以发生多级自组装[21]，形成一种蜂窝状的二维超晶格形态，在溶液浇铸成的薄膜中呈六边形有序排列(图1c)，并且可以通过调整分子量和链段组成来选择性地调控孔径的尺寸、周期性以及壁厚等。该研究结果足以说明大分子自组装可以实现纳米含能材料制备中结构与尺寸的准确调控。

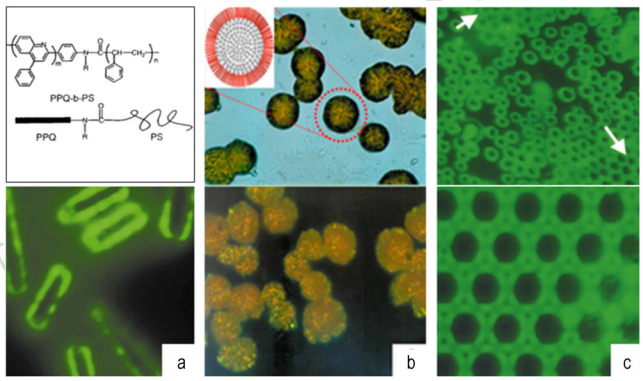


图1 a. PPQ-*b*-PS结构及其中空柱状胶束荧光图；b. PPQ_{50}-*b*-PS_{300}和富勒烯自组装形成的胶束的光学显微镜图，其中小图为装载有富勒烯的中空球型胶束的结构示意图；c. PPQ_{10}-*b*-PS_{300}自组装形成的蜂窝状结构的荧光图[20-21]

Fig. 1 a. Molecular structure of PPQ_m-*b*-PS_n and fluorescence photomicrographs of the hollow cylinder micelle; b. Optical micrographs of the self-assembled aggregates of PPQ_{50}-*b*-PS_{300} and C_{60}. The inset in the top picture represents the schematic illustration of the cross section of a spherical block copolymer aggregate with encapsulated fullerene-C_{60}; c. Fluorescence photomicrographs of the self-assembled honeycomb aggregates of PPQ_{10}-*b*-PS_{300}[20-21]

3.1 刚柔嵌段共聚物本体和溶液中的自组装

刚柔嵌段共聚物在本体(或熔融态)中的自组装影响因素较少，因此目前已有较多的研究报道。这些影响因素可简单的归为两个参数，即链段的体积比f($f_r=v_r/\{v_r+v_c\}$，$f_c=v_c/\{v_r+v_c\}$，f_r和f_c分别代表刚性链和柔性链的体积分数)和刚柔链段之间的相互作用参数(χN)，其中χ是刚柔链段之间的Flory-Huggins参数，代表链段之间的相互排斥强度，N表示聚合度。表1和表2分别总结了刚性链段体积比(f_r)和χN影响刚柔嵌段共聚物本体自组装行为的研究结果。

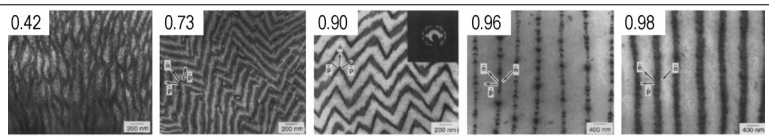
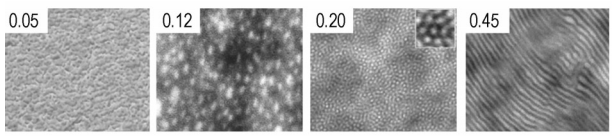
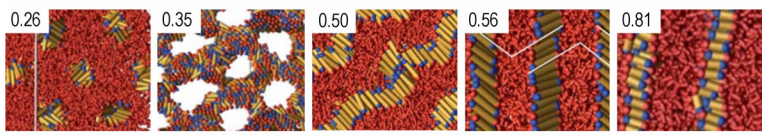
Chen等[22]研究对聚正已基异氰酸酯-*b*-聚苯乙烯(PHIC-*b*-PS)在本体中的自组装时发现，当刚性链段体积比f_r增大时，会依次形成如表1-A中的波浪层状、锯齿层状以及箭头双层状结构。Sary等[23]发现聚对亚苯基亚乙炔-*b*-聚四乙烯基吡啶(PPV-*b*-P4VP)随着f_r增大会由无序状变为球状、柱状和层状结构，见表1-B。Horsch等[24]采用布朗动力学(BD)模拟系统

研究刚柔二嵌段共聚物的本体自组装，发现增大刚性链段体积比 f_r 体系会形成柱状、穿孔层状、波浪层状、箭头层状、双层状、锯齿层状等结构（见表 1-C），与实验结果基本一致。此外，Pryamitsyn 和 Ganesan[25] 从理论上也得到了类似的结构变化规律。Chen 等[26-27] 基于自洽场（SCF）理论，研究了随着 χN 的增加，刚柔二嵌段共聚物会形成无序状、陀螺仪状和层状自组装结构；刚柔三嵌段会形成球状、六方排列的球状、穿孔层状以及层状结构，见表 2-A。AlSunaidi 等[28-29] 用耗散粒子动力学（DPD）模拟研究了 T 对刚柔二嵌段共聚物自组装的影响，随着 T 降低，体系依次形成了如表 2-B 中的无序相、近晶层状相或穿孔层状相以及 smectic A 相。Olsen 和 Segalman[30] 在对真实体系聚对亚苯基亚乙烯-*b*-聚异戊二烯（PPV-*b*-PI）的实验研究也发现了上述模拟结构，如表 2-C 中所示。以上研究表明，刚柔嵌段共聚物本体中的自组装很难形成中空结构，而这种中空结构恰好是填充纳米颗粒进行协同自组装的最合适的载体。因此，刚柔嵌段共聚物的本体自组装很难用于纳米含能材料的制备。

刚柔嵌段共聚物溶液自组装影响因素较为复杂，除了链段体积比（f）和链段相互作用参数（χN）以外，还要考虑溶剂的选择性、聚合物浓度（φ）、pH 值等因素。表 3 总结了 f 和溶剂选择性这两种因素对刚柔嵌段共聚物溶液自组装行为的影响。

表 1 f_r 对刚柔嵌段共聚物本体自组装结构的影响

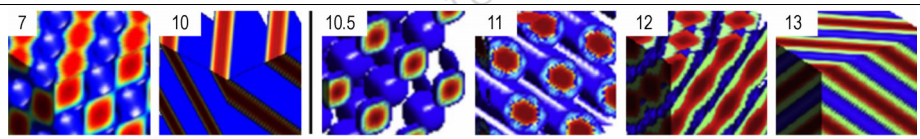
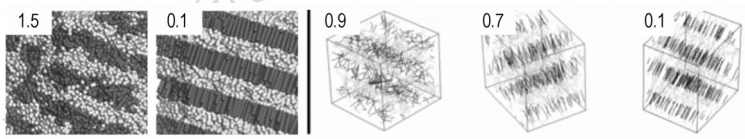
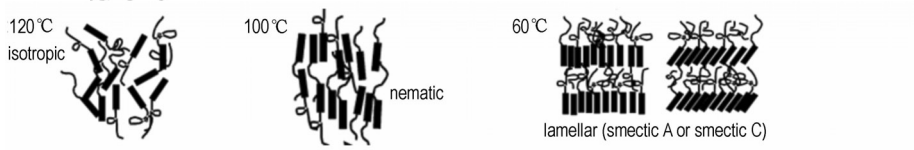
Table 1 Influence of f_r on the self-assembled structure of the rod-coil block copolymer melt

	phase transition	methods	authors
A		TEM, SAED (selected-area electron diffraction)	Chen, et al[22]
B		TEM, SAXS	Sary, et al[23]
C		BD	Horsch, et al[24]

Note: The digits in the top left corner of these pictures represent f_r.

表 2 χN 对刚柔嵌段共聚物本体自组装结构的影响

Table 2 Influence of χN on the self-assembled structure of the rod-coil block copolymer melt

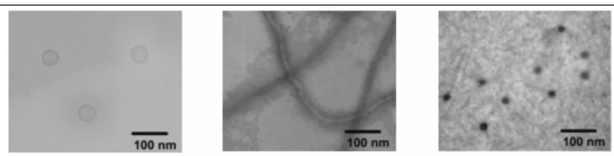
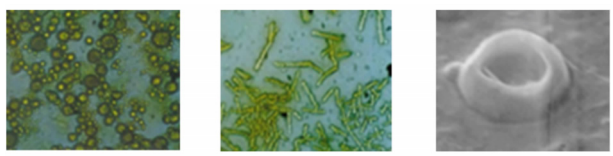
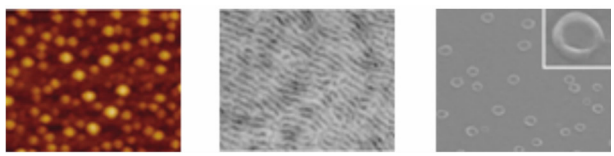
	phase transition	methods	authors
A		SCF	Chen, et al[26-27]
B		DPD	AlSunaidi, et al[28-29]
C		TEM, SAXS	Olsen and Segalman[30]

Note: The digits in the top left corner of these pictures represent χN .

Kim 等[31]研究四联苯-*b*-寡氧化乙烯在柔性链选择性溶剂中的自组装行为时发现，随着柔性链段长度（或比例）的增加，自组装结构由囊泡演变为球状胶束，见表 3-A 所示。Jenekhe 和 Chen[20]研究发现，在不同比例的的混合溶剂中，刚柔二嵌段 PPQ-*b*-PS 会依次形成中空球状、柱状、薄层状以及囊泡状的自组装结构（表 3-B）。Raman 等[32]研究发现，刚柔三嵌段共聚物聚正已基异氰酸酯-*b*-聚二乙烯基吡啶-*b*-聚正已基异氰酸酯（PHIC-*b*-P2VP-*b*-PHIC）在不同溶剂中也能分别形成球状、层状胶束以及囊泡结构（表 3-C）。改变溶剂的选择性或混合溶剂的比例，实际上是改变了不同链段的溶解度。因此，图 2 给出了刚柔嵌段共聚物在选择性溶剂中随链段体积比（*f*）增加的自组装结构演化的一般情况[33]。从图 2 中可以发现，当刚柔嵌段共聚物在柔性链选择性溶剂中时，随着刚性链段比例增大，体系一般会从胶束演变成囊泡结构。反之，在刚性链选择性溶剂中时，随着刚性链段比例增大，体系会由囊泡演变为胶束。由此可见，大分子的溶液自组装可以形成中空胶束或囊泡状结构，进而可以制备特殊的纳米复合材料[16,20-21]。因此，刚柔嵌段共聚物的溶液自组装可以用于纳米含能材料的制备。

表 3 刚柔嵌段共聚物溶液自组装结构的变化

Table 3 Changes in the self-assembled structure of the rod-coil block copolymer solution

	phase transition	methods	authors
A		TEM	Kim, et al[31]
B		SEM, optical microscope	Jenekhe and Chen[20]
C		AFM, TEM, SEM	Raman, et al[32]

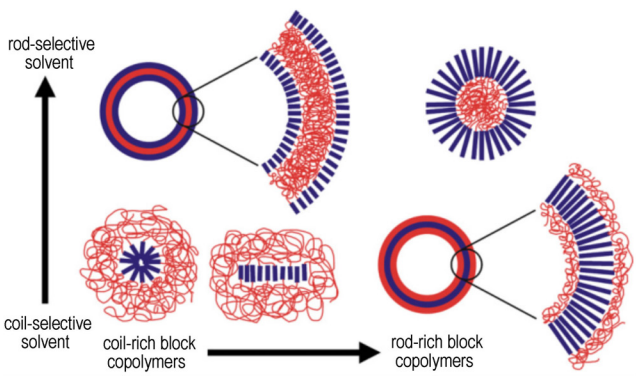


图 2 刚柔嵌段共聚物在选择性溶剂中随链段体积比增加的自组装示意图[33]

Fig. 2 Self assembly diagram of rod-coil block copolymers in selective solvents by the increase of volume ratio of chains[33]

3.2 大分子与纳米粒子的协同自组装

大分子自组装制备纳米含能材料属于多组分协同自组装。该方法在光电[34]、磁[35]、生物医药[36]、催化[37]等多种领域得到了快速发展和应用。协同自组装的影响因素主要包括纳米粒子形状与尺寸、表面修饰以及与大分子的相互作用等特性。一般较大的纳米粒子容易分布在某一链段相区的中心，而较小的则趋于分布在相分离界面[38]。经表面修饰得到的中性纳米粒子更喜欢分布在两相界面区域，而亲性纳米粒子则喜欢分布在较亲和的链段相区[39]。另外，Warren 等[40]将经过表面修饰的铂纳米球与聚异戊二烯-*b*-聚二甲氨基乙烷异丁烯酸酯（PI-*b*-PDMAEMA）进行协同自组装，得到以铂纳米球为骨架的六方穿孔层状结构，如图 3 所示。Wong 等[41]将纳米粒子（Au 和 SiO_2）加入到肽类大分子赖氨酸-*b*-半胱氨酸（Lys-*b*-

Cys)溶液中进行自组装，形成了如图 4 所示的双层球状结构，即 SiO_2 分布在最外层，Au 分布在内层。在纳米含能材料制备研究中，这种双层结构就是最理想的结构之一，即感度低的炸药分布在外层、能量高的炸药分布在内层，实现高能低感炸药纳米尺寸上的最佳结合。因此，以上协同自组装过程和有序的自组装结构对纳米含能材料自组装制备有重要的参考价值。

Park 等[42]对金纳米棒进行局部修饰，在其一端连接了聚吡咯，并通过调控两种成分比例形成了微米尺度的空心球状自组装结构，如表 4-A 所示。Kumacheva 等[43]在金纳米棒的两端连接 PS，棒的四周连接溴化十六烷三甲基铵，然后放入不同比例的混合溶剂中自组装得到不同的结构，见表 4-B 所示。Rahman 等[44]将富勒烯与柔-刚-柔三嵌段聚合物（P2VP-*b*-PHIC-*b*-P2VP）相连，通过调控溶剂、聚合物链长度以及嵌段比，可以有序调节富勒烯在纳米尺度上的排列方式，如表 4-C 所示。此外，Glotzer 等[45]采用模拟方法系统研究了纳米球与大分子相连体系的协同自组装，结果如表 4-D 所示。目前已有的纳米含能材料制备方法中，也可以获得纳米到微米尺寸的含能颗粒[3-6]，但是团聚问题一直困扰着其应用。上述大分子局部修饰纳米颗粒，通过协同自组装获得纳米粒子的可控有序分布的方法，将为纳米含能粒子的分散研究提供新的选择。

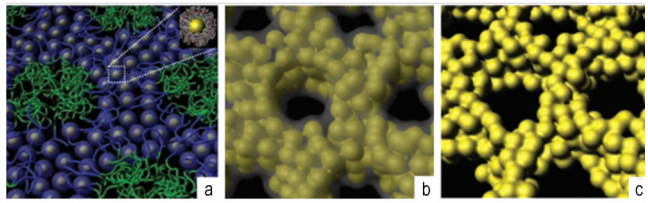


图 3 铂纳米粒子与 PI-*b*-PDMAEMA 协同自组装形成以铂为骨架的有序介孔结构的流程图[40]

Fig. 3 The illustrations that producing ordered mesoporous Pt structure by the self-assembly of Pt NPs with PI-*b*-PDMAEMA[40]

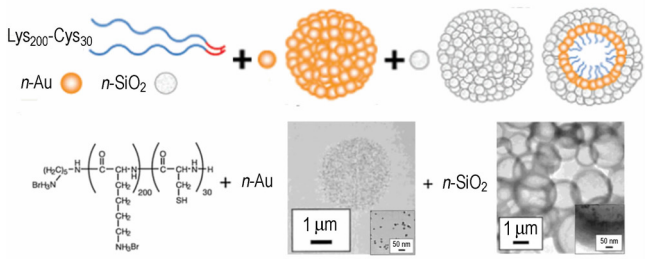
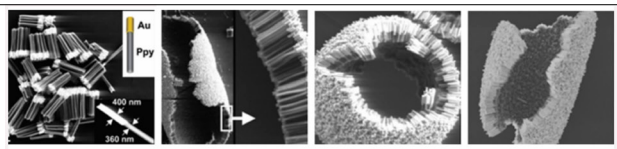
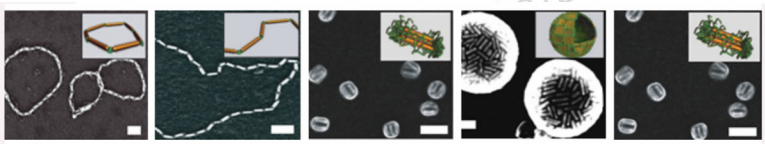
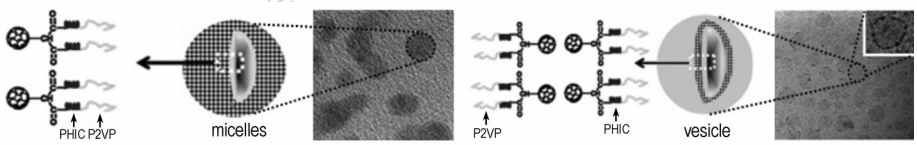
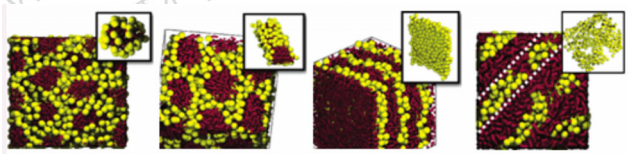


图 4 Lys-b-Cys 与 Au 和 SiO_2 纳米粒子协同自组装形成中空的球状结构的流程图[41]

Fig. 4 Schematic illustrating the formation of hollow spheres by the self-assembly of Lys-b-Cys, Au NPs and SiO_2 NPs[41]

表 4 纳米颗粒连接大分子的协同自组装行为

Table 4 Co-assembly behavior of nanoparticles which linked with macromolecules

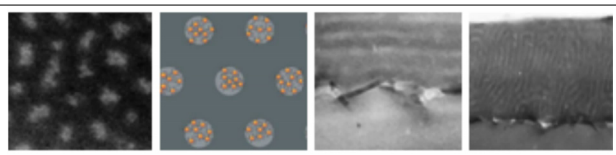
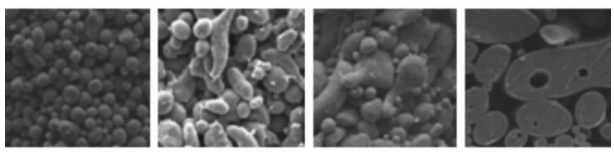
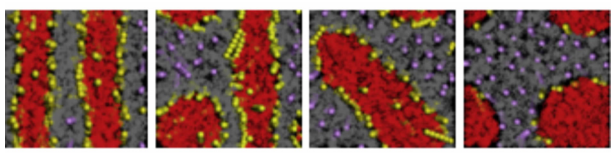
	the diagrammatic sketch	methods	authors
A		SEM	Park, et al[42]
B		SEM	Kumacheva, et al[43]
C		SEM, TEM	Rahman, et al[44]
D		BD	Glotzer, et al[45]

反之,纳米粒子也会影响大分子的自组装结构。Lin 等[46]将 CdSe 纳米颗粒与 PS-*b*-P2VP 聚合物协同自组装,发现分散在 P2VP 区域的 CdSe 纳米颗粒,可以使 P2VP 形成的圆柱状区域发生取向转变,如表 5-A 所示。Wu 等人[47]研究了有机蒙脱土与聚苯硫醚-*b*-聚对苯二甲酸丁二醇酯(PPS-*b*-PBT)共混体的自组装,发现随着蒙脱土含量的增加,PPS 的形态由球形转变为纤维状并最终变为薄片状(表 5-B)。He 等[48]用 DPD 方法模拟研究了二嵌段共聚物与纳米棒的协同自组装,发现纳米棒会使大分子的自组装形态发生显著改变:随着纳米棒的长度增加,体系会依次形成层状、层+柱状、带状、柱状结构,见表 5-C。大分子自组装结构的改变将会对体系的力学性能产生显著影响。因此,基于大分子自组装方法制备纳米复合含能材料时,也需要考虑到组份之间的协同作用对体系力学性能的影响。

综合以上分析表明,大分子与纳米粒子的协同自组装能够有效调控纳米粒子的分布,形成特殊的自组装结构,如中空结构、双层球状结构等。这些自组装过程的研究以及获得的特殊结构都将为大分子自组装制备纳米含能材料提供非常有意义的借鉴。

表 5 纳米粒子影响大分子的自组装结构

Table 5 Effects of nanoparticles on the self-assembled structure of macromolecules

	the diagrammatic sketch	methods	authors
A		SAXS, SEM, TEM	Lin, et al[46]
B		SEM	Wu, et al[47]
C		DPD	He, et al[48]

4 结 论

目前纳米含能材料常用的制备方法中,自组装方法研究的较少。而自组装特别是大分子自组装方法在其它纳米材料制备方面得到了深入的研究和快速的发展。在总结这部分研究工作中,可以发现大分子能够通过自组装方式形成一些可控的特殊结构,如囊泡、中空胶束、蜂窝状等。这些结构都可以有效地应用于纳米含能材料自组装制备研究。另外,大分子与纳米粒子的协同自组装,可以实现纳米粒子的可控有序分布,进而可以有效克服团聚问题。这些方法如果可以移植到纳米含能材料的自组装研究中,必将为纳米含能颗粒的分散、结构调控等研究提供新的思路。但由于影响自组装因素较多,使得自组装形态的控制变得非常复杂和困难,再加上研究含能体系危险系数较高,所以这种新思路还需要更多的实验、理论和模拟研究;而将其应用于武器中则更是一个长期的目标,还需要科学研究者的不懈努力。

参考文献:

[1] Miziolek A W. Defense applications of nanomaterials[M]. Oxford: Oxford University Press, 2003: 1-5.

[2] 莫红军, 赵凤起. 纳米含能材料的概念与实践[J]. 火炸药学报, 2005, 28: 79-82.
MO Hong-jun, ZHAO Feng-qi. The concept and practice of energetic nanomaterials[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2005, 28: 79-82.

[3] Ulrich T, Irma M. Size reduction of particulate energetic material [J]. *Propel Explos Pyrotech*, 2002, 27: 168-174.

[4] Alla P, Polina U, Yurii F, et al. Nanomaterials for heterogeneous combustion[J]. *Propel Explos Pyrotech*, 2004, 29: 39-48.

[5] Zhang Y, Liu D, Lu C. Preparation and characterization of reticular nano-HMX[J]. *Propel Explos Pyrotech*, 2005, 30: 438-441.

[6] Tillotson T M, Hrubesh L W, Simpson R L, et al. Sol-gel processing of energetic materials[J]. *J Non-Crystal Solids*, 1998, 225: 358-363.

[7] Tillotson T M, Gash A E, Simpson R L, et al. Nanostructured energetic materials using sol-gel methodologies[J]. *J Non-Crystal Solids*, 2001, 285: 338-345.

[8] Gash A E, Tillotson T M, Satcher J H, et al. Use of epoxides in the sol-gel synthesis of porous iron(Ⅲ) oxide monoliths from Fe(Ⅲ) salts[J]. *Chem Mater*, 2001, 13, 999-1007.

[9] 郁卫飞，黄辉，张娟，等. 溶胶-凝胶法制备纳米 RDX/RF 薄膜技术研究[J]. 含能材料，2008，16(4)：391-394.
YU Wei-fei, HUANG Hui, ZHANG Juan, et al. Nano-RDX/RF film preparation with sol-gel method[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*(*Hanneng Cailiao*), 2008, 16(4): 391-394.

[10] 张娟，聂福德，郁卫飞等. 干燥方式对 RDX/RF 复合含能材料结构性能影响[J]. 含能材料，2009，17(1)：23-26.
ZHANG Juan, NIE Fu-de, YU Wei-fei, et al. Effect of drying methods on structure of RDX/RF composite energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*(*Hanneng Cailiao*), 2009, 17(1): 23-26.

[11] 姜夏冰，梁逸群，张景林，等. 溶胶-凝胶法制备 RDX/SiO_2 传爆药薄膜技术研究[J]. 含能材料，2009，17(6)：689-693.
JIANG Xia-bing, LIANG Yi-qun, ZHANG Jing-lin, et al. Preparation of RDX/SiO_2 booster membrane by sol-gel method[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*(*Hanneng Cailiao*), 2009, 17(6): 689-693.

[12] 潘军杰，张景林，谌宵，等. RDX/Al/Fe_2O_3 纳米复合材料的制备[J]. 火炸药学报，2011，34(2)：33-36.
PAN Jun-jie, ZHANG Jing-Lin, CHEN Xiao, et al. Preparation of nano-composite energetic material RDX/Al/Fe_2O_3[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2011, 34(2): 33-36.

[13] Brill T B, Tappan B C. Thermal decomposition of energetic materials 85: cryogels of nanoscale hydrazinium diperchlorate in resorcinol-formaldehyde[J]. *Propel Explos Pyrotech*, 2003, 28: 72-76.

[14] Brill T B, Tappan B C. Thermal decomposition of energetic materials 86: cryogel synthesis of nanocrystalline CL-20 coated with cured nitrocellulose[J]. *Propel Explos Pyrotech*, 2003, 28: 223-230.

[15] Provatas A. Energetic polymers and plasticizers for explosive formulation-a review of recent advances[R]. DSTO-TR-0966. Melbourne: DSTO Aeronautical and Maritime Research Laboratory, 2000.

[16] 蔡华强. 介孔材料与功能性含能材料的关联和复合[D]. 复旦大学，2009.
CAI Hua-qiang. Association and composite mesoporous materials with functional energetic materials[D]. Fudan University, 2009.

[17] 江明，Eisenberg A，刘国军，等. 大分子自组装[M]. 北京：科学出版社. 2006.
JIANG Ming, Eisenberg A, LIU Guo-jun, et al. Macromolecular self-assembly[M], Beijing: Science Press. 2006.

[18] Lim Y, Moon K S, Lee M. Rod-coil block molecules: their aqueous self-assembly and biomaterials applications[J]. *J Mater Chem*, 2008, 18: 2909-2918.

[19] Yang W Y, Ahn J H, Yoo Y S, et al. Supramolecular barrels from amphiphilic rigid - flexible macrocycles[J]. *Nature Materials*, 2005, 4: 399-402.

[20] Jenekhe S A, Chen X L. Self-assembled aggregates of rod-coil block copolymers and their solubilization and encapsulation of fullerenes[J]. *Science*, 1998, 279: 1903-1907.

[21] Jenekhe S A, Chen X L. Self-assembly of ordered microporous materials from rod-coil block copolymers[J]. *Science*, 1999, 283: 372-375.

[22] Chen J, Thomas E L, Ober C K, et al. Self-assembled smectic phases in rod-coil block copolymers[J]. *Science*, 1996, 273: 343-346.

[23] Sary N, Brochon C, Hadziioannou G, et al. Self-assembly of rod-coil block copolymers from weakly to moderately segregated regimes[J]. *Eur Phys J E*, 2007, 24: 379-384.

[24] Horsch M A, Zhang Z, Glotzer S C. Self-assembly of end-tethered nanorods in a neat system and role of block fractions and aspect ratio[J]. *Soft Matter*, 2010, 6: 945-954.

[25] Pryamitsyn V, Ganesan V. Self-assembly of rod - coil block copolymers[J]. *J Chem Phys*, 2004, 120: 5824-5838.

[26] Chen J, Zhang C, Sun Z, et al. A novel self-consistent-field lattice model for block copolymers[J]. *J Chem Phys*, 2006, 124(10): 4907-4911.

[27] Xia Y, Chen J, Sun Z, Shi T, et al. Self-assembly of linear ABC coil-coil-rod triblock copolymers[J]. *Polymer*, 2010, 51: 3315-3319.

[28] Alsunaidi A, Otter W K, Clarke J H R. Liquid-crystalline ordering in rod-coil diblock copolymers studied by mesoscale simulations[J]. *Phil Trans R Soc Lond A*, 2004, 362: 1773-1781.

[29] AlSunaidi A, Otter W K, Clarke J H R. Microphase separation and liquid-crystalline ordering of rod-coil copolymers[J]. *J Chem Phys*, 2009, 130(12): 4910-4917.

[30] Olsen B D, Segalman R A. Phase transitions in asymmetric rod-coil block copolymers[J]. *Macromolecules*, 2006, 39: 7078-7083.

[31] Kim B, Hong D, Bae J, et al. Controlled self-assembly of carbohydrate conjugate rod-coil amphiphiles for supramolecular multivalent ligands[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 16333-16337.

[32] Rahman M S, Samal S. Synthesis and self-assembly studies of amphiphilic poly(n-hexylisocyanate)-block-poly(2-vinylpyridine)-block-poly(n-hexylisocyanate) rod-coil-rod triblock copolymer[J]. *Macromolecules*, 2006, 39: 5009-5014.

[33] Olsen B D, Segalman R A. Self-assembly of rod - coil block copolymers[J]. *Mater Sci Eng R*, 2008, 62: 37-66.

[34] Konstantatos G, Howard I, Fiseher A, et al. Ultrasensitive solution-cast quantum dot photodetectors[J]. *Nature*, 2006, 442(7099): 180-183.

[35] Gas J, Poddar P, Almand J, et al. Super paramagnetic polymer nanocomposites with uniform Fe_3O_4 nanoparticle dispersions[J]. *Adv Funct Mater*, 2006, 16(l): 71-75.

[36] Kaittanis C, Naser S A, Perez J M. One-step, nanoparticle-mediated bacterial detection with magnetic relaxation[J]. *Nano Letters*, 2007, 7(2): 380-383.

[37] Jaramillo T F, Baeck S H, Cuenya B R, et al. Catalytic activity of supported au nanoparticles deposited from block copolymer micelles[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(24): 7148-7149.

[38] Thompson R B, Ginzburg V V, Matsen M W, et al. Predicting the mesophases of copolymer-nanoparticle composites[J]. *Science*, 2001, 292(5526): 2469-2472.

[39] Chiu J J, Kim B J, Kramer E J, et al. Control of nanoparticle location in block copolymers[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(14):

5036-5037.
[40] Warren S C, Messina L C, Slaughter L S, et al. Ordered mesoporous materials from metal nanoparticle-block copolymer self-assembly[J]. *Science*, 2008, 320: 1748-1752.
[41] Wong M S, Cha J N, Stucky G D, et al. Assembly of nanoparticles into hollow spheres using block copolypeptides[J]. *Nano Lett*, 2002, 2: 583-587.
[42] Park S, Lim J H, Chung S K, et al. Self-assembly of mesoscopic metal-polymer amphiphiles[J]. *Science*, 2004, 303: 348-351.
[43] Nie Z, Fava D, Kumacheva E, et al. Self-assembly of metal-polymer analogues of amphiphilic triblock copolymers[J]. *Nature Materials*, 2007, 6: 609-614.
[44] Rahman M, Changez M, Min J, et al. Functionalization of amphiphilic coil-rod-coil triblock copolymer poly(2-vinylpyridine)-b-poly(n-hexyl isocyanate)-b-poly(2-vinylpyridine) with florescence moiety and C_{60}[J]. *Polymer*, 2011, 52: 1925-1931.
[45] Iacovella C R, Horsch M A, Zhang Z, et al. Phase diagrams of self-assembled mono-tethered nanospheres from molecular simulation and comparison to surfactants[J]. *Langmuir*, 2005, 21: 9488-9494.
[46] Lin Y, Boker A, He J B, et al. Self-directed self-assembly of nanoparticle/copolymer mixtures[J]. *Nature*, 2005, 434(7029): 55-59.
[47] Wu D, Wu L, Zhang M, et al. Morphology evolution of nanocomposites based on poly(phenylenesulfide)/Poly(butylene terephthalate) blend[J]. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2008, 46: 1265-1279.
[48] He L, Zhang L, Liang H. Mono- or bidisperse nanorods mixtures in diblock copolymers[J]. *Polymer*, 2010, 51: 3303-3314.

Review on the Preparation of Nano-energetic Materials Based on Self-assembly

SONG Shan[1,2], XIANG Bin[1], ZHANG Chao-yang[2], ZHOU Yang[2]

(1. *College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing* 400044, *China*; 2. *Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang* 621900, *China*)

Abstract: The researches on nano-energetic materials have become one of the hotspots in the fields of nano-materials and energetic materials as their excellent properties. The common methods to prepare the nano-energetic materials were briefly introduced, the existing self-assembled preparation methods of nano-energetic materials were analyzed and the new ideas to prepare the macromolecular self-assembly nano-energetic materials were proposed. The preparation of nano-materials based on self-assembly of macromolecules and co-assembly of nanoparticles with macromolecule were summarized. The analysis indicates that there are great applied prospect to prepare nano-energetic materials based on macromolecular self-assembly. But it is still in the exploratory stage and need further research both theoretically and experimentally in the future.

Key words: materials science; nano-energetic materials; macromolecular self-assembly; review

CLC number: TJ55; TB34 **Document code**: A **DOI**: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.01.022

www.energetic-materials.org.cn 含能材料