

基于官能化单体的聚合反应构筑具有酰亚胺结构的多孔高分子材料

彭山青¹, 张志豪¹, 姜振明², 黄木华^{1*}

(1. 北京理工大学材料学院, 北京 100081; 2. 甘肃省银光化学工业集团有限公司, 白银 730900)

摘要:酰亚胺类高分子材料广泛应用于航空航天、微电子、膜材料、记忆器件、光电材料、催化、生物医学、传感器、气体储存与分离等领域。其中, 含酰亚胺结构的多孔高分子近年来引起人们的高度关注, 尤其是结晶型聚酰亚胺多孔材料开辟了传统聚酰亚胺的新方向。本综述将重点介绍基于酰亚胺单体的聚合反应构筑多孔高分子材料的最新研究进展, 包括基于酰亚胺单体的开环易位聚合、自由基聚合、金属催化偶联聚合、高温聚合以及 Diels-Alder 反应等。可以预见, 基于酰亚胺单体进行聚合反应的前功能化策略, 将为发展结构明确具有酰亚胺单元材料提供强有力的支持, 也将成为新的研究热点。

关键词: 多孔高分子; 酰亚胺类多孔材料; 开环易位聚合反应; 自由基聚合反应; 前功能化策略

1 具有酰亚胺单元的多孔高分子材料简介

自上世纪 50 年代杜邦公司推出商品化的聚酰亚胺薄膜(Kapton)以来, 大批高性能的酰亚胺类高分子材料(如 Kerimid[®]、Torlon[®]、Ultem[®] 和 Regulus[®] 等)不断涌现^[1]。酰亚胺类多孔高分子中独特的刚性和多孔结构赋予了其诸多优异的性质, 包括高强度、高模量、热氧化稳定、高电绝缘、耐辐射和耐溶剂等, 在航空航天、微电子、膜材料、记忆器件、光电材料、催化、生物医学、传感器、气体储存与分离等领域显示出广阔的应用前景而备受关注^[1~5]。

含有酰亚胺结构的多孔高分子材料主要分为多孔聚酰亚胺和多孔马来酰亚胺两大类。传统意义上, 聚酰亚胺气凝胶(Polyimide Aerogels, 简称 PIA)和聚酰亚胺泡沫(Polyimide foam, 简称 PIF)构成多孔聚酰亚胺材料的主体。它们通常由聚酰亚胺化和异氰酸酯法制备, 通过单体结构设计、配方和工艺优化等方面对其进行性能优化^[6~8]。例如, PIF 泡沫可通过增加功能填料和添加阻燃剂等改善其耐热性、力学性能和阻燃性能^[9~11], 此外还能赋予其电磁干扰(EMI)屏蔽、高压敏感度和高导电性等性能^[12~14]。PIA 气凝胶通过引入氟原子改善其疏水性与光学透明度^[15,16], 通过掺杂二氧化硅、碳纳米管及过渡金属碳化物(MXenes)等提高机械性能、柔韧性和高导电性等性能^[17~21]。而近年来基于多胺或多酸酐的交联反应构筑的一类微孔聚酰亚胺引起人们的关注。微孔聚酰亚胺通常要求单体具有刚性结构, 或采用固有微孔聚合物构筑微孔的策略, 将螺双茛、螺双茛、特勒格碱(Tröger's Base)以及三碟烯等刚性的结构单元引入其结构中, 从而制备出具有丰富微孔结构的聚酰亚胺^[2,3]。多孔马来酰亚胺通常由马来酰亚胺单体的聚合反应进行制备, 利用对马来酰亚胺单体进行官能化以及马来酰亚胺单体进行不同类型的聚合反应可实现调节多孔马来酰亚胺树脂的结构与功能。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.10.001

收稿:2020-06-01;修回:2020-07-15;

基金项目:国家自然科学基金(21772013),北京市自然科学基金(2202049);

* 通讯联系人:黄木华(1977-),男,北京理工大学材料学院特别研究员和博士生导师,2001 年于北京师范大学获得理学学士学位;2006 年于中国科学院化学研究所获得理学博士学位。2006~2011 年,先后在瑞士苏黎世联邦理工学院(ETH-Zürich)和英国利物浦大学(University of Liverpool)进行博士后研究,主要工作涉及糖化学、杂环化学和天然产物全合成等领域。2012 年加入北京理工大学材料学院,研究方向包括:(1)有机多孔聚合物材料;(2)含能材料;(3)高阶核磁共振技术在材料科学研究中的应用。E-mail: mhhuang@bit.edu.cn.

本综述全面地总结了近年来出现的新型酰亚胺类多孔高分子材料的合成方法及其应用研究进展,重点介绍基于酰亚胺单体的聚合反应,实现酰亚胺类多孔高分子材料的实用制备新策略。

2 基于聚酰亚胺化反应发展含有酰亚胺结构单元的多孔高分子材料

近年来,基于芳香多胺和芳香多酸酐的聚酰亚胺化反应发展了许多高性能的聚酰亚胺类多孔高分子材料(如图1所示),包括聚酰亚胺类有机骨架材料(PI-COFs)、聚酰亚胺类多孔芳香骨架材料(PI-PAFs)、聚酰亚胺类共轭微孔聚合物(PI-CMPs)、聚酰亚胺类固有微孔材料(PI-PIMs)和聚酰亚胺类超交联多孔材料(PI-HCPs)。

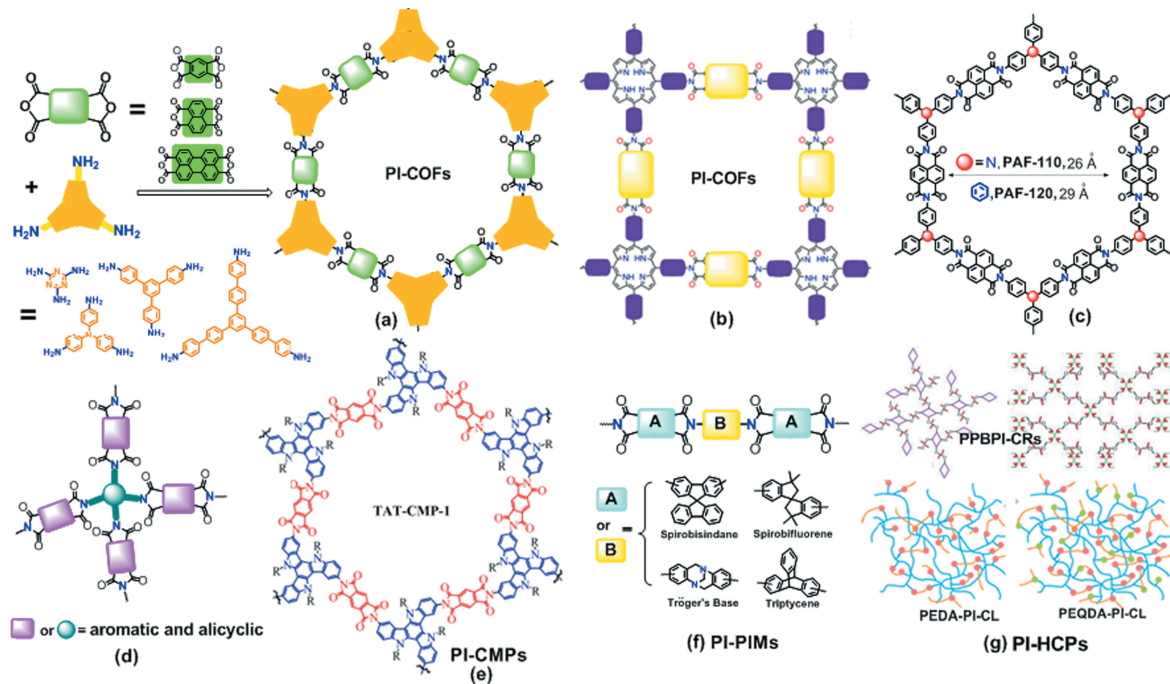


图1 代表性的酰亚胺类多孔有机高分子材料的化学结构,包括:聚酰亚胺有机骨架材料(PI-COFs,图1a和1b)、聚酰亚胺多孔芳香骨架材料(PI-PAFs,图1c)^[27, 28]、三维聚酰亚胺(图1d)、聚酰亚胺共轭微孔聚合物(PI-CMPs,图1e)^[41]、聚酰亚胺固有微孔材料(PI-PIMs,图1f)和聚酰亚胺超交联多孔材料(PI-HCPs,图1g)^[47, 49]。

Figure 1 Chemical structures of representative imide-based porous organic polymers (POPs), including (a) and (b) PI-COFs; (c) PI-PAFs (PAF-110 and PAF-120)^[27, 28]; (d) 3D-PI-POPs; (e) PI-CMPs^[41]; (f) PI-PIMs; (g) PI-HCPs (eg. PPBPI-CRs, PEDA-PI-CL and PEQDA-PI-CL)^[47, 49].

2.1 晶型聚酰亚胺多孔高分子材料

晶型的 COFs 材料由于其结构与功能丰富,在国内外引起了广泛关注^[22]。2009年,Cooper等预测了几种晶型的聚酰亚胺分子,对制备聚酰亚胺共价有机框架(COFs)材料具有重要的指导意义^[23]。此后,晶型聚酰亚胺的合成与性能研究迅速成为有机多孔材料的研究热点^[24]。例如,裘世伦与方千荣等^[25, 26]利用溶剂热制得一系列高热稳定性、高比表面积 of 有序多孔聚酰亚胺(PI-COF-1~5),可用于染料吸附和药物传递、缓释。朱广山和任浩等发展了结构稳定、结晶性和耐热性好的萘二酰亚胺多孔芳香骨架材料 PAF-110^[27]和 PAF-120^[28],见图(1c),在乙炔/乙烯吸附中均显示出乙炔高选择性,而且对 CO₂/N₂ 同样显示出良好的分离选择性。此外,基于萘二酰亚胺单元的聚酰亚胺多孔材料表现出优异的光电转换与储能^[29]、钠储存^[30]和电催化等性能^[31, 32],含三嗪环、吡啶环及 Schiff 碱连接的聚酰亚胺共价有机框架材料(见图(1a)和图(1b)),在含能化合物检测^[33]、化学传感^[34]、异相催化^[35]以及手性分离^[36]等

应用中显示出巨大潜力。聚合物的酰亚胺功能化^[37]、连接体交换使无定型聚合物有序化^[38]、酰亚胺键连接一维碳带网状化为二维 COFs^[39]以及表面活性剂辅助^[40]已被用于晶型多孔聚酰亚胺及其纳米片的可控合成与剥离。

2.2 无定型聚酰亚胺多孔高分子材料

无定型聚酰亚胺类多孔高分子材料(见图(1d)~图(1g))包括聚酰亚胺共轭微孔材料、聚酰亚胺固有微孔材料以及聚酰亚胺交联多孔材料。黄伟课题组^[41]利用聚酰亚胺化反应合成了一种新型的高氧化还原活性的三氮杂草烯共轭微孔聚合物(TAT-CMP-1,图(1e)),其丰富的氮、氧杂原子和大的 π 共轭平面结构,使得材料具有优异的导电性、氧化还原可逆性和高比容等优点。固有微孔聚酰亚胺主要通过引入螺双茛、螺双茛、特勒格碱(Tröger's Base)、三蝶烯等刚性的扭曲结构和各类极性功能基团(如羟基、氰基和羧基等)来提高聚合物比表面积与选择性,使其在高耗能气体以及有机蒸汽的分离中,显示出高吸附容量、选择性以及抗塑化能力^[1,3]。

王忠刚课题组^[42~45]利用单体结构设计与功能化修饰策略合成了多种聚酰亚胺类多孔高分子(结构示意图如图(1d)所示),在气体存储与分离应用中具有显示出良好效果。关绍巍课题组^[46~49]则基于炔基交联反应和热交联策略构筑了微孔聚酰亚胺交联网络(HBPI-CRs 和 PPBPI-CRs,见图(1g)),这类交联的微孔聚酰亚胺(HBPI-CRs 和 PPBPI-CRs)在气体吸附研究中均显示出优异的 CO_2 捕获能力,对 CO_2/N_2 、 CO_2/CH_4 等气体具有较高的吸附选择性。

3 基于酰亚胺单体的聚合反应发展含有酰亚胺结构的多孔高分子材料

聚酰亚胺化是制备酰亚胺类多孔高分子材料的主要方法,但仍然存在合成条件苛刻、单体种类少、官能团兼容性差等问题,难以满足人们对新结构与新功能多孔材料的需求。而酰亚胺单体具有易合成、官能团可修饰等特点,是制备新结构、新功能酰亚胺类多孔高分子材料的理想前体。目前,基于酰亚胺单体的聚合反应已发展出 ROMP 聚合、自由基聚合、亲核取代聚合、金属催化偶联聚合、高温聚合以及 Diels-Alder 反应。

3.1 基于酰亚胺单体的 ROMP 聚合制备多孔马来酰亚胺材料

开环易位聚合(Ring-Opening Metathesis Polymerization, ROMP)是高分子材料制备方法中一类极具特色和实用性的聚合方法^[50]。其中,钨催化剂由于具有很高的活性,对空气、水分和许多官能团具有高度的耐受性等优点,迅速被开发用于环烯烃(尤其是降冰片二烯和取代的降冰片烯)的 ROMP 反应。

近年来,基于 ROMP 制备的多孔高分子材料在保温隔音、有机蒸汽吸附、气体吸附与分离等领域展现出巨大潜力^[51,52]。2011 年,Leventis 等^[51]经由降冰片烯封端二酰亚胺的开环易位聚合制备了聚酰亚胺气凝胶(见图(2a))。该方法以降冰片烯封端的二胺(bis-NAD)和第二代 Grubbs 催化剂为原料,在甲苯溶剂中合成了具有马来酰亚胺单元的聚降冰片烯气凝胶。该气凝胶的比表面积为 $210\sim 632\text{m}^2/\text{g}$,密度为 $0.13\sim 0.66\text{g}/\text{cm}^3$,导热系数为 $0.031\text{W}/(\text{mK})$,是一种模量大、韧性好以及机械强度高的介孔材料,在高保温隔音方面有着良好的应用前景。

2012 年,Leventis 等^[53]利用降冰片烯基酰亚胺单体(Si-NAD)和正硅酸甲酯的凝胶衍生物,通过 ROMP 制得聚降冰片烯交联的二氧化硅纳米颗粒状的气凝胶(见图(2b))。所得气凝胶具有高比表面积($368\sim 590\text{m}^2/\text{g}$),密度为 $0.13\sim 0.66\text{g}/\text{cm}^3$,并且经降冰片烯修饰的二氧化硅气凝胶机械性能得到显著增强。在 SEM 电镜图中显示出聚合物中的二氧化硅精确分布,且该气凝胶具有明显的微球颗粒与分层结构。对此,他们提出了两种可能形成机理(即交叉复分解和穿针引线机理)。

Leventis 等利用酰亚胺单体的开环易位聚合制备酰亚胺类多孔高分子材料的方法具有高效与实用性制备等优点。Lee 课题组采用相同的策略,创新性地将开环易位聚合与呼吸图自组装相结合制得马来酰亚胺单元的聚降冰片烯有序多孔膜。2019 年,他们^[54]通过 ROMP 聚合制备了两类包含未官能化和仲

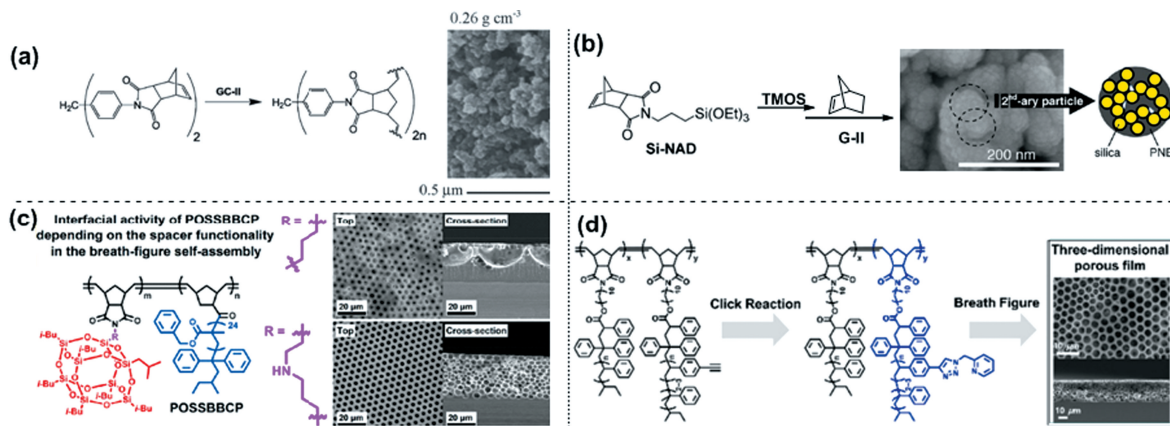


图 2 酰亚胺单体的开环易位聚合制备酰亚胺类多孔材料^[51, 53~55]。

Figure 2 Schematic diagram of the imide-based POPs via ROMP^[51, 53~55]。

氨基修饰的 POSS 嵌段聚合物(POSSBBCPs),经呼吸图自组装制造出具有单峰孔径分布的三维有序多孔聚合物膜(见图(2c))。该有序多孔聚合物膜的形貌分析结果显示:具有 50%(wt)POSS 嵌段的仲氨基官能化的 POSSBBCP 可以形成大量多层和单峰孔径分布的 3D 有序多孔膜。该类具有界面活性的 POSSBBCP 可使水滴免于在有机溶液中聚结,仲氨基对水分子的强亲和力能有效包裹水滴,稳定溶剂-水界面,从而防止了超大孔的形成。

尽管他们利用分子结构设计与自组装策略已能制备三维有序多孔膜,但要精准控制聚合物膜的 3D 孔阵列的尺寸仍然是一个巨大挑战。为此,他们^[55]又利用活性阴离子聚合(LAP)、开环易位聚合和铜催化的叠氮化物-炔烃环加成的组合策略,设计合成了带有吡啶侧基的瓶刷嵌段共聚物((PNB-g-PS)-*b*-(PNB-g-PPhTPy)),见图(2d))。这类两亲性的瓶刷嵌段共聚物中的吡啶基团对水分子同样具有强亲和力,经呼吸图自组装不仅能形成三维有序多孔膜,还能精确控制 3D 孔阵列的尺寸,孔径大小为 2.3~6.39 μm。

3.2 基于酰亚胺单体的自由基聚合制备多孔马来酰亚胺材料

自由基聚合反应(free radical polymerization)是单体借助于光、热、辐射和引发剂的作用,使单体分子活化为活性自由基,再与单体使链增长形成高聚物的化学反应。目前,双马来酰亚胺与烯烃的自由基聚合已被广泛用于制备酰亚胺类多孔高分子材料。例如,李磊课题组^[56]利用加热与偶氮二异丁腈(AIBN)引发剂使双马来酰亚胺和二乙烯基苯发生自由基共聚,制得新型的化学与热稳定的超交联有机微孔高分子(HOMPs,见图(3a))。与傅克(Friedel-Crafts)超交联反应制备 HOMPs 相比,该自由基聚合规避了低原子经济性、结构不规则性和腐蚀性副产物等问题。由于两种单体的交替共聚特性,所获得的 HOMPs 具有可预测的分子结构和高比表面积(最高为 841 m²/g),并对 H₂ 和 CO₂ 捕获能力高。

此外,李磊课题组^[57]利用紫外引发二乙烯基苯(DVB)/双马来酰亚胺(BMI)单体和 DVB/季戊四醇四丙烯酸酯(PET4A)的自由基共聚,在室温下高效制得两种高比表面积的微孔高分子(MOPs,见图(3b)),其最大 BET 表面积分别为 585 m²/g 和 887 m²/g。DVB/PET4A 共聚物中的酯基容易水解为羧基,对亚甲基蓝染料显示出极好的吸附能力,吸附容量达 485 mg/g。与传统的热引发自由基聚合相比,紫外引发更加高效,并在工业生产中具有连续性与可操作性。

除上述策略外,李磊课题组^[58]首次利用一步热引发双马来酰亚胺的均聚反应制得热/化学稳定的聚双马来酰亚胺基微孔高分子(BMOPs,见图(3c))。该聚合反应既不需要引发剂,也不形成副产物,使用的双苯基砜(DPS)溶剂还可回收利用,是一种绿色和原子经济的合成策略。由于 BMOPs 中的刚性酰亚胺单元与高度交联的结构,使其具有高比表面积(1025 m²/g)以及大量的 CO₂ 可结合点,在 CO₂ 捕获中显示出优异性能。

杨万泰团队^[59]利用苯乙烯(St)和 2,2'-双[4-(4-马来酰亚胺苯氧基)苯基]丙烷(BMIP)在 *N*-甲基吡

咯烷酮(NMP)/乙酸异戊酯(IPA)混合溶剂体系中进行自稳定的沉淀聚合,制备了具有马来酰亚胺单元的新型高耐热性聚(双马来酰亚胺-苯乙烯共聚物)微球(见图(3d))。该合成策略中的溶剂组成、单体进料比以及单体、引发剂的浓度均与共聚物(BMIP-co-St)微球的尺寸、形貌紧密相关。当溶剂组成(NMP: IPA)小于 4/11 时,可获得形貌较好的微球;当溶剂组成(NMP: IPA)为 2/13,且单体进料比为 1/2 时,微球尺寸随单体和引发剂浓度升高(0.05mol/L~0.15mol/L)而减小,由 2.23 μm 降至 1.28 μm 。

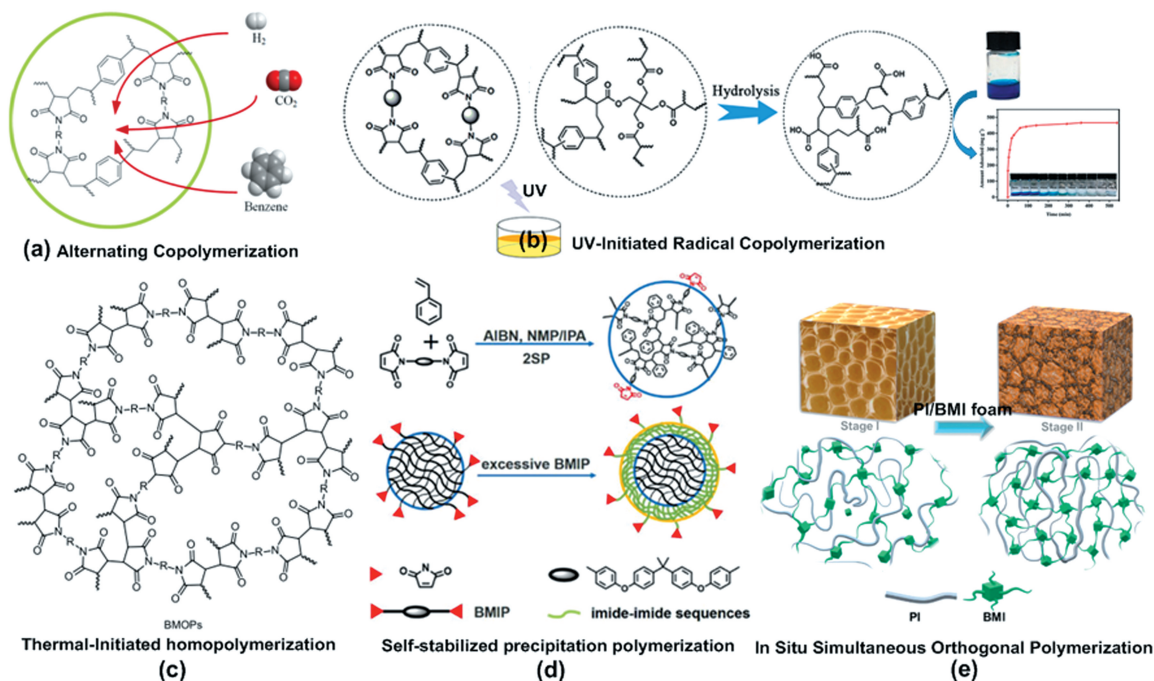


图 3 通过酰亚胺单体的自由基聚合制备酰亚胺类多孔高分子材料

(a) 引发剂引发的自由基共聚^[56]、(b) 紫外引发自由基共聚^[57]、(c) 一步热引发自由基均聚^[58]、
(d) 自稳定的沉淀聚合^[59]以及(e) 原位正交聚合^[60]。

Figure 3 Schematic diagram of the imide-based POPs via free radical polymerization, including (a) Alternating copolymerization^[56]; (b) UV-Initiated radical copolymerization^[57]; (c) One step thermal-initiated homopolymerization^[58]; (d) Self-stabilized precipitation polymerization^[59]; (e) *In situ* simultaneous orthogonal polymerization^[60].

王旭课题组^[60]首次报道了利用 PEAS/BDM 前体粉末的原位正交聚合热发泡相结合制备芳烃 PI/BMI 混合泡沫(见图(3e))。该混合泡沫的 T_g 值随 BDM 含量的增加而升高,其独特的褶皱结构极大地改善了泡沫的隔热性和机械性能,有效导热系数在 300 $^{\circ}\text{C}$ 下从 427.5 $\text{mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 降至 77.5 $\text{mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。这类具有良好强度、回弹性和高温隔热的高性能泡沫,可在极端环境中用作隔热材料,其独特的褶皱结构与聚合物改性的方法为开发高级聚合物复合材料带来新的思路。

Xu 与 He 等^[61]利用偶氮二异丁腈引发剂使得二乙烯基苯(DVB)和双马来酰亚胺(BMI)进行自由基聚合制得聚酰亚胺多孔聚合物(PP),将其与 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 以及 $\text{CuSO}_{4.5}\text{H}_2\text{O}$ 通过原位的水热法制备了聚酰亚胺多孔聚合物-二氧化钛/铜复合材料(PPTC)。该类多孔复合材料不仅具有较高的比表面积(487 m^2/g),还具有光催化活性,可用于降解废水中有机污染物(如 DMF、甲基橙和亚甲基蓝等)。由于 Cu^{2+} 引入 TiO_2 结构中有助于提高光催化剂的活性并产生更多的自由基,而将二氧化钛/铜(TC)复合物嵌入 PP 孔中则改善了光催化剂与有机污染物之间的接触面积,两者均有利于改善光催化剂的吸附能力和活性,从而增强有机污染物的降解。

3.3 基于酰亚胺单体的芳香核取代偶联聚合制备多孔马来酰亚胺材料

Makhseed 课题组^[62]利用具有双马来酰亚胺单元的蒽基多酚与四氟对苯二甲腈的二噁烷化反应,制

备了一系列含有酰亚胺单元的微孔萘基高分子(AMPs, 见图(4a)), 其 BET 比表面积为 $800 \sim 1241 \text{ m}^2/\text{g}$ 。由于酰亚胺单元结合到刚性骨架结构中, 其丰富的微孔结构与官能团修饰可显著改善 AMPs 聚合物的氢气存储和二氧化碳捕获性能。胡爱国等^[63]则利用二氯马来酰亚胺与芳香胺的亲核取代聚合反应, 在较温和条件下合成了独特的棒状结构的酰亚胺类多孔聚合物(POPs), 这类酰亚胺类多孔材料具有介孔和微孔的多级孔结构、较大的比表面积($404 \text{ m}^2/\text{g}$)以及热稳定性高等特点。

3.4 基于酰亚胺单体的金属催化偶联聚合制备多孔马来酰亚胺材料

金属催化偶联反应(包括 Yamamoto、Suzuki-Miyaura 和 Sonogashira-Hagihara 偶联等)作为构筑多孔高分子材料的常用方法之一, 一直受到国内外学者们的广泛关注^[64,65]。金属催化偶联这类方法同样适用于酰亚胺单体制备酰亚胺类多孔高分子材料。例如, Al-Hetlani 与 Makhseed 等^[66]利用 FeCl_3 催化四咪唑侧基的吡啶酰亚胺单体的氧化偶联聚合, 制备了咪唑连接的吡啶基微孔高分子(Cz-pyr-P, 见图(4b))。具有高比表面积(高达 $1065 \text{ m}^2/\text{g}$)和氮富集的 Cz-pyr-P 在 CO_2 储存和废水中去除亚甲基蓝染料应用中均显示出优异效果。例如 Cz-pyr-P 对 CO_2 的可逆吸附值分别为 $19.1\%(\text{wt})$ ($273\text{K}/1\text{bar}$) 和 $12.78\%(\text{wt})$ ($295\text{K}/1\text{bar}$); 此外 Cz-pyr-P 在废水中去除亚甲基蓝染料时, 显示出具有高分配系数($837.52 \text{ mg/g} \cdot \mu\text{M}$)和快速吸附等特点。Cooper 课题组^[67]利用二溴代芳基酰亚胺与其二元硼酸酯基芳烃酰亚胺单体的 Suzuki-Miyaura 偶联聚合制备了具有高比表面积的酰亚胺类共轭固有微孔聚合物(C-PIM-K 和 C-PIM-L)。尽管偶联聚合的制备规模有限, 但制得到的酰亚胺类共轭固有微孔聚合物(C-PIM-K 和 C-PIM-L)具有良好的溶解性和溶液可加工等特点, 为今后制备可溶解多功能共轭聚合物提供了重要的指导作用。

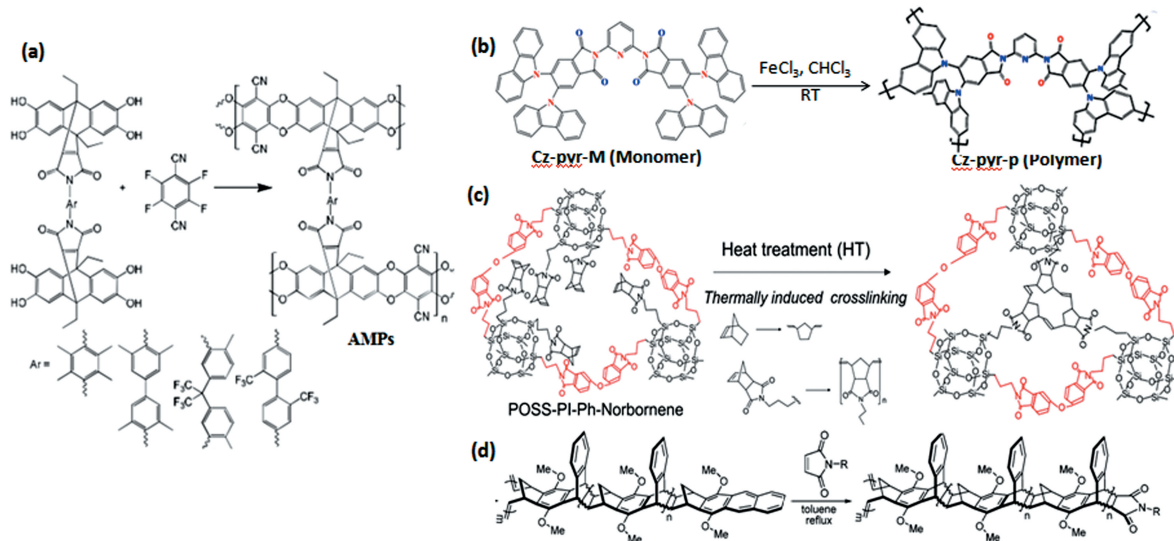


图4 不同聚合方法制备的酰亚胺类多孔高分子

(a) 芳香亲核取代偶联聚合^[62]、(b) 金属催化偶联聚合^[66]、(c) 高温聚合^[68]、(d) Diels-Alder 反应^[69]。

Figure 4 Synthetic methods and chemical structures of imide-based POPs, including (a) Aromatic nucleophilic substitution^[62]; (b) Oxidation polymerization^[66]; (c) Thermal-initiated crosslinking^[68]; (d) Diels-Alder reaction^[69].

3.5 基于酰亚胺单体的高温交联聚合制备含有酰亚胺结构的多孔高分子材料

2019年, Kanezashi 课题组^[68]通过引入降冰片烯结构来调整低聚倍半硅氧烷(POSS)-聚酰亚胺的碳化膜的分子筛性能和热稳定性。POSS-聚酰亚胺-苯基-降冰片烯(POSS-PI-Ph-Norbornene)在 N_2 氛围和 500°C 高温下热诱导形成交联结构(见图(4c)), 通过热诱导交联将降冰片烯引入后增加了 POSS 衍生网络中的碳浓度, 同时使得聚合物网络更加灵活, 具有改善气体渗透性而不降低气体渗透率的显著特点。与 POSS-PI-Ph 膜相比, POSS-PI-Ph-Norbornene 膜对 H_2 渗透显示出更高的活化能水平, 他们推测可能

是由于有机单元的热振动引起的。

3.6 其它方法

除上述 ROMP 聚合、自由基聚合以及芳香亲核取代偶联聚合等合成方法外,基于酰亚胺单体的 Diels-Alder 反应可对多孔高分子进行功能化修饰,并赋予其更多结构与功能。例如 Banerjee 等^[37] 利用蒽基共价有机骨架(COFs)聚合物与 *N*-烷基马来酰亚胺单体进行 Diels-Alder 反应,可制备晶型的纳米薄片(CONs)。此外,Swager 等^[69] 采用了同样的策略,将马来酰亚胺单体与通过开环易位聚合制备了可溶性的蒽基多孔高分子,在较温和条件下进行 Diels-Alder 反应,合成了高度酰亚胺功能化的多孔高分子(图(4d))。以上基于酰亚胺单体合成聚酰亚胺的前功能化策略,以及酰亚胺单体对多孔高分子的官能化修饰策略已被广泛用于发展结构明确与功能丰富的多孔聚酰亚胺材料。

4 含有酰亚胺结构的多孔高分子材料的后功能化修饰

酰亚胺类多孔高分子材料的后功能化修饰,包括热解重排、高温炭化和多孔复合膜,在提高材料比表面积、增强材料性能、丰富材料功能与应用等方面均有突出表现。

4.1 聚酰亚胺的热解重排反应

气体传输性能在很大程度上取决于自由体积的数量和分布,通常对高分子骨架进行改造或将可溶性前体热转化为更刚性与适当的拓扑结构来提高聚合物中的自由体积,实现超越常规聚合物极限的分子和离子传输和分离性能。自 Lee 课题组^[70] 首次报道了利用热解重排可溶性的羟基聚酰亚胺高分子的策略,制备高比面积、孔径可调的聚苯并噁唑(见图(5a))后。含螺双茛基^[71,72]、Tröger 碱(TB)^[73]、三碟烯基^[74,75] 和金刚烷基^[76] 等可溶性的聚酰亚胺固有微孔前体,以及含双马来酰亚胺(BMI) 单元 的交联酰亚胺类相继被热解重排成各种高度交联的聚苯并噁唑聚合物膜^[77] (TR-PBs 和 TR-BMIs,见图 5b 和图 5c)。由于聚合物膜中含有刚性与交联结构单元,不仅能改善其热稳定性和机械性能,同时还能显著提高膜的 CO₂ 渗透率以及 O₂/N₂、CO₂/N₂ 的分离选择性。

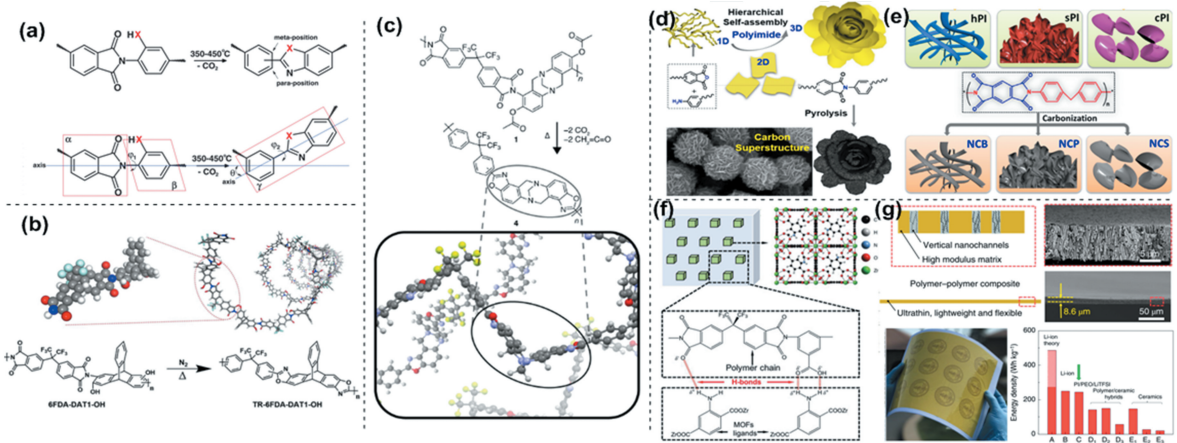


图 5 酰亚胺类多孔高分子材料的后功能化修饰,包括:聚酰亚胺的热解重排制备聚苯并噁唑 (TR-PBOs, 图 5a、5b 和 5c)^[70, 75, 73]、聚酰亚胺的炭化(图 5d 和 5e)^[79, 80] 以及聚酰亚胺复合多孔膜(图 5f 和 5g)^[84, 89]。 Figure 5 Schematic diagram of the post-functional PIs, including (a), (b) and (c) thermally rearranged polybenzoxazoles (TR-PBOs)^[70,75, 73]; (d) and (e) carbonization of PIs^[79, 80]; (f) and (g) hybrid membranes^[84, 89] .

4.2 聚酰亚胺衍生的多孔碳材料

多孔碳材料作为吸附剂、催化剂或催化剂载体等已被广泛应用于工业生产中;具有优异导电性的多孔碳材料,在燃料电池、超级电容器、锂离子电池等能源领域激起了人们的研究兴趣^[78]。聚酰亚胺因含碳量高、灰分小、有丰富的氧、氮官能团等特点,可作为制备高性能多孔碳材料的优质前体材料。目前,基

于聚酰亚胺前体的溶液分层组装^[79](见图(5d))、原位水热与溶剂热法^[80](见图(5e))、模板诱导^[81]以及引入杂原子策略^[82]已被用于制备高比表面积、结构与功能多样的多孔碳。其作为超级电容器的电极材料时,具有大的比电容、高倍率容量和超稳定的循环性能。此外,作为新型的全有机电极的钠离子电池也显示出优异的导电性与循环稳定性^[83]。

4.3 聚酰亚胺复合多孔膜

聚酰亚胺由于具有容易制备与结构改性、良好的可加工性以及高热稳定等特点,是迄今综合性能最好的薄膜类材料,它们已被广泛用作气体分离、渗透、锂离子电池的隔板等膜材料^[1]。例如,聚酰亚胺与金属-有机骨架(MOFs)复合膜(见图(5f))^[84,85]以及离子型聚酰亚胺复合膜^[86,87]作为新型气体分离膜具有高选择性和超快分离等功能。聚酰亚胺纳滤复合渗透膜^[88]对醇类显示出高渗透效果。与常规的聚乙烯隔膜相比,性能更优的PI膜被视为理想的锂离子电池隔膜^[89](见图(5g)),该多孔PI复合膜具有高倍率放电容量和良好的循环性能等电化学性能。此外,聚酰亚胺/纳米 Al_2O_3 复合膜^[90]和有机硅封端的聚酰亚胺复合膜^[91]有望被应用于微电子学、高性能柔性基板材料制造等领域。

5 结论与展望

综上所述,含有酰亚胺结构单元的多孔高分子近年来引起人们的高度关注。其中,芳香多胺与多酸酐形成酰亚胺的经典聚合反应,被巧妙地用于构筑晶型的COFs材料,格外引人注目。同时,基于酰亚胺单体进行多种聚合反应,在功能性聚酰亚胺类多孔高分子材料的创制中凸显优势。可以预期在接下来的几年中,以特定应用为导向,对酰亚胺类多孔高分子材料进行理性设计及定向合成,将成为多孔材料领域一个新的研究热点。其中,基于酰亚胺单体的ROMP和自由基聚合反应等,使酰亚胺类多孔高分子材料的制备趋于实用化,将促进新颖结构酰亚胺类多孔高分子材料的大规模制备与商业化应用。

参考文献:

- [1] Zhuang Y, Seong J G, Lee Y M. *Prog Polym Sci*, 2019, 92: 35~88.
- [2] Wang Y, Ma X, Ghanem B S, Alghunaimi F, Pinnau I, Han Y. *Materials Today Nano*, 2018, 3: 69~95/
- [3] Sanaeepur H, Ebadi Amooghin A, Bandehali S, Moghadassi A, Matsuura T, Van der Bruggen B. *Prog Polym Sci*, 2019, 91: 80~125.
- [4] Gouzman I, Grossman E, Verker R, Atar N, Bolker A, Eliaz N. *Adv Mater*, 2019, 31(18): 1807738.
- [5] Ji D, Li T, Hu W, Fuchs H. *Adv Mater*, 2019, 31(15): 1806070.
- [6] 郑逸良, 黄志成, 阎敬灵. *塑料科技*, 2018, 46(8): 122~127.
- [7] 许云汉, 王磊磊, 胡爱军, 袁莉莉, 王志媛, 杨士勇. *化学进展*, 2018, 30(5): 684~691.
- [8] 裴学良, 季鹏, 郑文革, 何流. *高分子通报*, 2016, (9): 262~268.
- [9] Sun G, Wang W, Wang L, Yang Z, Liu L, Wang J, Ma N, Wei H, Han S. *J Appl Polym Sci*, 2017, 134(28): 45041.
- [10] Tian H, Yao Y, Ma S, Wu J, Xiang A. *Adv Polym Technol*, 2018, 37(7): 2470~2477.
- [11] Xiong W, Wu J, Tian H, Xiang A, Wang C, Wu Q. *Polym Composites*, 2020, 41(3): 886~892.
- [12] Yang J, Ye Y, Li X, Lu X, Chen R. *Compos Sci Technol*, 2018, 164:187~194.
- [13] Zhao X, Chen B, Wei G, Wu J M, Han W, Yang Y. *Adv Mater Technol*, 2019, 4(5): 1800723.
- [14] Wang Y Y, Zhou Z H, Zhou C G, Sun W J, Gao J F, Dai K, Yan D X, Li Z M. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(7): 8704~8712.
- [15] Wu Z, Han B, Zhang C, Zhu D, Yang Z. *Polymer*, 2019, 179: 121605.
- [16] Vivod S L, Meador M A B, Pugh C, Wilkosz M, Calomino K, McCorkle L. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(7): 8622~8633.
- [17] Wu Y W, Zhang W C, Yang R J. *Macromol Mater Eng*, 2018, 303(2): 1700403.
- [18] Liu J, Zhang H B, Xie X, Yang R, Liu Z, Liu Y, Yu Z Z. *Small*, 2018, 14(45): 1802479.
- [19] Chen X, Liu H, Zheng Y, Zhai Y, Liu X, Liu C, Mi L, Guo Z, Shen C. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(45): 42594~42606.

- [20] Wang N N, Wang H, Wang Y Y, Wei Y H, Si J Y, Yuen A C Y, Xie J S, Yu B, Zhu S E, Lu H D, Yang W, Chan Q N, Yeoh G H. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(43): 40512~40523.
- [21] Zhang T, Zhao Y, Muhetaer M, Wang K. *Microporous Mesoporous Mater*, 2020, 297: 110035.
- [22] Song Y, Sun Q, Aguila B, Ma S. *Adv Sci*, 2019, 6(2): 1801410.
- [23] Trewin A, Cooper A I. *CrystEngComm*, 2009, 11(9): 1819~1822.
- [24] 张杰, 侯书恩, 靳洪允. *化工新型材料*, 2013, 41(3): 17~19.
- [25] Fang Q, Zhuang Z, Gu S, Kaspar R B, Zheng J, Wang J, Qiu S, Yan Y. *Nat Commun*, 2014, 5: 4503.
- [26] Fang Q, Wang J, Gu S, Kaspar R B, Zhuang Z, Zheng J, Guo H, Qiu S, Yan Y. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(26): 8352~8355.
- [27] Jiang L, Tian Y, Sun T, Zhu Y, Ren H, Zou X, Ma Y, Meihaus K R, Long J R, Zhu G. *J Am Chem Soc*, 2018, 140(46): 15724~15730.
- [28] Jiang L, Wang P, Li M, Zhang P, Li J, Liu J, Ma Y, Ren H, Zhu G. *Chem-Eur J*, 2019, 25(38): 9045~9051.
- [29] Lv J, Tan Y X, Xie J, Yang R, Yu M, Sun S, Li M D, Yuan D, Wang Y. *Angew Chem Inter Ed*, 2018, 57(39): 12716~12720.
- [30] Duan H, Lyu P, Liu J, Zhao Y, Xu Y. *ACS Nano*, 2019, 13(2): 2473~2480.
- [31] Bhat S A, Das C, Maji T K. *J Mater Chem A*, 2018, 6(40): 19834~19842.
- [32] Royuela S, Martinez-Perinan E, Arrieta M P, Martinez J I, Ramos M M, Zamora F, Lorenzo E, Segura J L. *Chem Commun*, 2020, 56(8): 1267~1270.
- [33] Das G, Biswal B P, Kandambeth S, Venkatesh V, Kaur G, Addicoat M, Heine T, Verma S, Banerjee R. *Chem Sci*, 2015, 6(7): 3931~3939.
- [34] Wang T, Xue R, Chen H, Shi P, Lei X, Wei Y, Guo H, Yang W. *New J Chem*, 2017, 41(23): 14272~14278.
- [35] Han Y, Zhang M, Zhang Y Q, Zhang Z H. *Green Chem*, 2018, 20(21): 4891~4900.
- [36] Zhang S, Zheng Y, An H, Aguila B, Yang C X, Dong Y, Xie W, Cheng P, Zhang Z, Chen Y, Ma S. *Angew Chem Inter Ed*, 2018, 57(51): 16754~16759.
- [37] Khayum M A, Kandambeth S, Mitra S, Nair S B, Das A, Nagane S S, Mukherjee R, Banerjee R. *Angew Chem Inter Ed*, 2016, 55(50): 15604~15608.
- [38] Zhai Y, Liu G, Jin F, Zhang Y, Gong X, Miao Z, Li J, Zhang M, Cui Y, Zhang L, Liu Y, Zhang H, Zhao Y, Zeng Y. *Angew Chem Inter Ed*, 2019, 58(49): 17679~17683.
- [39] Nguyen H L, Gropp C, Yaghi O M. *J Am Chem Soc*, 2020, 142(6): 2771~2776.
- [40] Liu K, Qi H, Dong R, Shihhare R, Addicoat M, Zhang T, Sahabudeen H, Heine T, Mannsfeld S, Kaiser U, Zheng Z, Feng X. *Nat Chem*, 2019, 11(11): 994~1000.
- [41] Li X C, Zhang Y, Wang C Y, Wan Y, Lai W Y, Pang H, Huang W. *Chem Sci*, 2017, 8(4): 2959~2965.
- [42] Li G, Zhang B, Yan J, Wang Z. *J Mater Chem A*, 2016, 4(29): 11453~11461.
- [43] Yan J, Zhang B, Wang Z. *J Phys Chem C*, 2017, 121(41): 22753~22761.
- [44] Yan J, Zhang B, Wang Z. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(31): 26618~26627.
- [45] Yan J, Zhang B, Guo L, Wang Z. *J Phys Chem C*, 2019, 123(1): 575~583.
- [46] Yao H, Zhang N, Song N, Shen K, Huo P, Zhu S, Zhang Y, Guan S. *Polym Chem*, 2017, 8(8): 1298~1305.
- [47] Shi K, Song N, Zou Y, Zhu S, Tan H, Tian Y, Zhang B, Yao H, Guan S. *Polymer*, 2019, 169: 160~166.
- [48] Shi K, Yao H, Zou Y, Wei Y, Zhang S, Song Y, Song N, Wang T, Tian Y, Zhu S, Guan S. *Microporous Mesoporous Mater*, 2020, 292: 109739.
- [49] Wang T, Yao H, Song N, Yang Y, Shi K, Guan S. *Ind Eng Chem Res*, 2020, 59(7): 2953~2959.
- [50] Liu X, Liu F, Liu W, Gu H. *Polym Rev*, 2020: Ahead of Print, DOI: 10.1080/15583724.2020.1723022.
- [51] Leventis N, Sotiriou-Leventis C, Mohite D P, Larimore Z J, Mang J T, Churu G, Lu H-B. *Chem Mater*, 2011, 23(8): 2250~2261.
- [52] He Y, Benedetti F M, Lin S, Liu C, Zhao Y, Ye H Z, Van Voorhis T, De Angelis M G, Swager T M, Smith Z P. *Adv Mater*, 2019, 31(21): 1807871.
- [53] Mohite D P, Larimore Z J, Lu H, Mang J T, Sotiriou-Leventis C, Leventis N. *Chem Mater*, 2012, 24(17): 3434~3448.
- [54] Chae C G, Yu Y G, Seo H B, Kim M J, Mallela Y L N K, Lee J S. *Macromolecules*, 2019, 52(5): 1912~1922.
- [55] Kim M J, Yu Y G, Chae C G, Seo H B, Lee J S. *Macromolecules*, 2020, 53(6): 2209~2219.
- [56] Gao H, Ding L, Li W, Ma G, Bai H, Li L. *ACS Macro Lett*, 2016, 5(3): 377~381.
- [57] Zhu T, Xie F, Huang T, Tian K, Wu Z, Yang H, Li L. *ACS Macro Lett*, 2018, 7(11): 1283~1288.
- [58] Zhu T, Yu Q, Ding L, Di T, Zhao T, Li T, Li L. *Green Chem*, 2019, 21(9): 2326~2333.

- [59] Jiang W, Zhang X, Chen D, Ma Y, Yang W. *Ind Eng Chem Res*, 2020, 59(2): 783~792.
- [60] Ou A, Huang Z, Qin R, Chen X, Li Y, Liu Y, Liu X, Wang X. *ACS Appl Polym Mater*, 2019, 1(9): 2430~2440.
- [61] Xu Q, Wang Y, Chi M, Hu W, Zhang N, He W. *Catalysts*, 2020, 10(3): 310.
- [62] Makhseed S, Samuel J. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(41): 13004~13010.
- [63] 李甜禄, 张勇, 李保君, 赵鹏, 胡爱国. *功能高分子学报*, 2019, 32(2): 178~183.
- [64] Das S, Ben T, Qiu S, Heasman P. *Chem Rev*, 2017, 117(3): 1515~1563.
- [65] Taylor D, Dalgarno S J, Vilela F, Xu Z. *Chem Soc Rev*, 2020, Ahead of print.
- [66] Rajendran N, Samuel J, Amin M O, Al-Hetlani E, Makhseed S. *Environmental Research*, 2020, 182:109001
- [67] Cheng G, Bonillo B, Sprick R S, Adams D J, Hasell T, Cooper A I. *Adv Funct Mater*, 2014, 24(33): 5219~5224.
- [68] Kanezashi M, Tomarino Y, Nagasawa H, Tsuru T. *J Membrane Sci*, 2019, 582: 59~69.
- [69] Zhao Y, He Y, Swager T M. *ACS Macro Lett*, 2018, 7(3): 300~304.
- [70] Park H B, Jung C H, Lee Y M, Hill A J, Pas S J, Mudie S T, Van Wagner E, Freeman B D, Cookson D J. *Science*, 2007, 318(5848): 254~258.
- [71] Li S, Jo H J, Han S H, Park C H, Kim S, Budd P M, Lee Y M. *J Membrane Sci*, 2013, 434: 137~147.
- [72] Shamsipur H, Dawood B A, Budd P M, Bernardo P, Clarizia G, Jansen J C. *Macromolecules*, 2014, 47(16): 5595~5606.
- [73] Meckler S M, Bachman J E, Robertson B P, Zhu C, Long J R, Helms B A. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57(18): 4912~4916.
- [74] Alghunaimi F, Ghanem B, Wang Y, Salinas O, Alaslai N, Pinnau I. *Polymer*, 2017, 121: 9~16.
- [75] Yerzhankyzy A, Ghanem B S, Wang Y, Alaslai N, Pinnau I. *J Membrane Sci*, 2020, 595: 117512.
- [76] Aguilar-Lugo C, Alvarez C, Lee Y M, de la Campa J G, Lozano A E. *Macromolecules*, 2018, 51(5): 1605~1619.
- [77] Do Y S, Lee W H, Seong J G, Kim J S, Wang H H, Doherty C M, Hill A J, Lee Y M. *Chem Commun*, 2016, 52(93): 13556~13559.
- [78] 王浩, 李琳, 王春雷, 王倩, 梁长海, 王同华. *无机材料学报*, 2017, 32(11): 1181~1187.
- [79] Xu Z, Zhuang X, Yang C, Cao J, Yao Z, Tang Y, Jiang J, Wu D, Feng X. *Adv Mater*, 2016, 28(10): 1981~1987.
- [80] Liu X, Mei P, Lei S, Zhang X, Liu Q, Yang Y. *Energy Technol*, 2020, 8(1): 1901013.
- [81] Xu Z, Lu D, Ma L, Lu C, Xi X, Zhang G, Liu R, Wu D. *Chem Eng J*, 2019, 364: 201~207.
- [82] Kim D K, Bong S, Jin X, Seong K D, Hwang M, Kim N D, You N-H, Piao Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(2): 1996~2005.
- [83] Wang C, Chu R, Guan Z, Ullah Z, Song H, Zhang Y, Yu C, Zhao L, Li Q, Liu L. *Nanoscale*, 2020, 12(7): 4729~4735.
- [84] Bachman J E, Smith Z P, Li T, Xu T, Long J R. *Nature Materials*, 2016, 15(8): 845~849.
- [85] Ma C, Urban J J. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(32): 1903243.
- [86] Mittenthal M S, Flowers B S, Bara J E, Whitley J W, Spear S K, Roveda J D, Wallace D A, Shannon M S, Holler R, Martens R, Daly D T. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(17): 5055~5069.
- [87] Ito A, Yasuda T, Yoshioka T, Yoshida A, Li X, Hashimoto K, Nagai K, Shibayama M, Watanabe M. *Macromolecules*, 2018, 51(18): 7112~7120.
- [88] Li C, Li S, Lv L, Su B, Hu M Z. *J Membrane Sci*, 2018, 564: 10~21.
- [89] Wan J, Xie J, Kong X, Liu Z, Liu K, Shi F, Pei A, Chen H, Chen W, Chen J, Zhang X, Zong L, Wang J, Chen L Q, Qin J, Cui Y. *Nat Nanotechnol*, 2019, 14(7): 705~711.
- [90] Ma X, Liu L, He H, Weng L. *High Perform Polym*, 2018, 30(10): 1240~1246.
- [91] Nam K H, Jin J U, Lee D H, Han H, Goh M, Yu J, Ku B C, You N H. *Composites, Part B: Engineering*, 2019, 163: 290~296.

Imide-containing Polymer Porous Materials via Polymerization on Functionalized Monomer

PENG Shan-qing¹, ZHANG Zhi-hao¹, JIANG Zhen-ming², HUANG Mu-hua^{1*}

(1. *School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081;*

2. *Gansu Yinguang Chemical Industry Group Co., Ltd, Baiyin 730900, China*)

Abstract: As a class of high-performance polymers, imide-based porous polymer materials were widely used in many areas such as aerospace, microelectronics, membrane materials, optoelectronic materials, catalysis, biomedicine, sensors, gas storage and separation. Among them, porous polymers containing imide subunits have attracted much attention in recent years, especially the crystalline porous polyimides. Different from conventional synthesis of porous polyimide by the imidation reaction between aromatic polyamines and polyanhydrides, this review reported the recent progress on the construction of imide-based porous polymer materials via the polymerization on imide monomers, including ring-opening metathesis polymerization, free radical polymerization, aromatic nucleophilic substitution polymerization, metal-catalyzed polymerization and so on. In addition, the post-functionalization on polyimides also provided good opportunity to enhance the diversity of porous polyimides, such as thermal-initiated crosslinking of polyimides, Diels-Alder reaction on polyimides and so on. In summary, the traditional polyimides materials have found new applications by incorporating the novel structures to porous polyimides, especially via the polymerization on imide monomers. The rational design of well-defined porous polyimides with novel structure will catch more attention in the near future. The synthetic polymer chemistry will play more important roles in building up the functionalized porous polyimides materials. All these will contribute to the new development era of polyimides materials in the near future.

Key words: Porous polyimide; Porous organic polymer; ROMP; Free radical polymerization; Pre-functionalization strategy