

绪 论

韩宝航¹, 郭 佳², 任世杰³

(1. 国家纳米科学中心, 纳米系统与多级次制造重点实验室, 北京 100190; 2. 复旦大学高分子科学系, 聚合物分子工程国家重点实验室, 上海 200438; 3. 四川大学高分子科学与工程学院, 高分子材料工程国家重点实验室, 成都 610065)

多孔材料一直在工业发展中扮演着重要的角色, 其中以晶态的硅酸盐或硅铝酸盐构成的无机分子筛作为多孔材料的典型代表, 已经达到年产量数百万吨的市场规模, 在精细化工、石油化工以及日用化工领域中发挥着不可替代的巨大作用。多孔材料同时也走在多学科交叉发展的前沿, 近三十年来, 蓬勃发展的金属-有机骨架材料正在突破传统无机孔材料的领域限制, 在能源环境以及生物医药等多个方面展现出优异性能和应用潜力。然而, 科研工作者没有停止开发新材料的渴望和脚步, 在多学科交叉融合的广阔平台上, 完全由有机物质通过共价键或非共价键连接而成的多孔有机高分子应运而生, 低的骨架密度、可控的理化性质、合成以及功能化策略的多样灵活等特点, 使其在短短的十几年中逐步形成多孔材料领域的新焦点, 凭借高分子和超分子结合的优势, 有望从分子本身结构及其三维空间排列上实现材料功能的调控, 进而为材料发展带来革命性变化, 也将成为高分子学科发展的增长点。

近些年国内有机多孔材料领域的发展势头喜人, 已经吸引越来越多不同领域的科研工作者参与其中, 正有力推动我国在该领域的研究水平跻身国际一流。为促进国内同行之间广泛而深入的合作以及交流, 在兰州大学王为教授和国家纳米科学中心韩宝航教授的号召和组织下, 已分别于 2014 年和 2016 年, 在兰州和北京先后成功举办了两届全国有机多孔材料学术研讨会, 以此形成了主要的国内交流平台。两年一次的会议, 不仅见证了有机多孔材料领域的成长, 而且呈现了多学科融合的发展趋势。在此形势下, 中国化学会高分子学科委员会决定, 首次在 2017 年全国高分子学术论文报告会上设立共价骨架高分子与二维高分子分会场, 获得了广大师生的热烈响应和参与; 由此, 作为国内高分子领域的引领期刊——《高分子通报》, 也将以此专刊的形式来展现这近十年来有机多孔材料的快速发展。

结晶型多孔有机高分子 框架化学是将二级构筑单元的几何构型和空间拓扑学基本理论结合起来, 系统性阐明骨架材料的设计方法和原则。这一理论的提出, 不仅对金属-有机骨架材料的设计提供了研究思路, 而且也推动了以共价有机骨架(Covalent organic framework, COF)为代表的结晶性多孔有机高分子的发展。相比于无机多孔材料, 多样灵活的单体设计和化学反应使其具有优异的结构可裁剪性和功能可调控性。这类材料要求在控制聚合增长的同时, 实现分子建筑块的有序组装, 获得高度规整的分子排列, 因此常常采用动态共价反应与多组分的聚合反应策略, 在聚合过程中通过“错误校验”和“自我修复”的反馈行为, 发展出一系列的具有二维层叠层结构或三维类金刚石结构的结晶性有机高分子材料。目前已经报道的典型反应包括: 硼酸自缩合或与羟基的硼酯缩合反应、席夫碱反应、氰基三聚反应、酰亚胺化反应、Knoevenagel 反应等。同时在聚合方法上也发展了如溶剂热法、微波法、研磨法、离子热法、界面生长法等方法。然而, 由于连接键采用了动态共价键的形式, 因此进一步提高其在强酸、强碱等条件下的化学稳定性, 制备结构稳定且功能优越的骨架材料仍是当前该领域的重要研究方向之一。结晶性多孔有机高分子在功能化方面的探索, 极大拓展了其应用基础研究的领域。采用“自下而上”的合成策略将具有发光、手性、半导体性质、催化活性等功能模块基元引入到有机骨架, 通过在特定拓扑结构中分子的周期性排列以及超分子堆积的相互作用, 使得此类材料在气体存储、光能捕获、能量转换、载流子传输、光、电或手性催化中, 展现了更为优异的性能和重要的应用潜力。将带有功能侧基的单元引入到分子骨架上, 可以灵活地在反应位点连接不同的功能基元, 改变孔道内的化学环境和孔性质, 以此可以优化气体吸附分离、传感检测、药物负载、催化等性能。在微/纳尺度上控制结晶性多孔有机高分子的结构层次正在

成为新的增长点,采用表面生长法和二维多孔有机骨架剥离的策略,发展新品种的少层或单层二维高分子材料,将为构筑新型柔性电子学器件开辟新的方向。

无定型多孔有机高分子 最早的无定型有机多孔材料要追溯到上世纪 70 年代由 Davankov 等报道的超交联聚苯乙烯树脂,这是一种用线性或低交联的聚苯乙烯通过傅-克反应获得的高密度交联聚合物,显示出了无定型微孔结构、高比表面积和稳定的理化性质。在近二十年中,无定型有机高分子发展迅速,先后报道了超交联聚合物(Hypercrosslinked polymer, HCP)、共轭微孔聚合物(Conjugated microporous polymer, CMP)、多孔芳香骨架(Porous aromatic framework, PAF)等。此类材料的合成策略往往沿袭经典线型聚合方法,在结构刚性的芳香型单体上设计多个反应基元位点,通过碳碳偶联反应,构筑三维网络结构的聚合物框架。已经报道的反应类型有 Suzuki 反应、Sonogashira 反应、Yamamoto 反应、Heck 反应、炔基氧化偶联反应、席夫碱反应、(氰基、炔基、乙酰基)环化三聚反应等。这类反应大多使用贵金属作为催化剂,由动力学控制聚合,表现出反应速度快、反应过程不可逆等特征,因此网络结构具有较低的长程有序性,但通过构筑基元的分子设计也可在一定程度上调控孔道性质。基于全共轭刚性的网络骨架结构,通过与高比表面积和多孔性的结合,体现出了包括气体吸附存储、固体发光、光捕获、光能转换、(光)催化、电荷存储等多方面的优异性质。相比于结晶性的多孔有机高分子,由碳-碳偶联而成的这类有机多孔材料具有更好的化学稳定性和热稳定性,能耐酸碱腐蚀,为材料的改性和应用奠定了结构基础和保障。

多孔有机高分子的性能及应用研究一直围绕材料发展中的前沿及热点领域展开。与传统高分子材料相比,多孔有机高分子更加突出了结构与性能之间的密切关系,表现在:一是基于多样化的组成和多孔结构,使得多功能间可以相互协同互补;二是基于在分子及介观尺度上的二维或三维拓扑结构,使得此类高分子具备不同于传统有机材料的吸附、分离、催化、光学、电学等一系列基本理化性质。因此,可以看到有机多孔高分子材料在能源环境方面,被应用于储氢、二氧化碳固定、手性催化、光伏电池、超级电容器、锂离子电池、光分解水制氢、化学物质检测、污染物分解等;在生物医用方面,被应用于药物缓释、光疗、抗菌、酶固定、生物传感和检测等。这些基础研究都切实关系到人类社会的发展,突出了此类新型高分子材料的研究价值和重要的应用前景。

无论是从解决基础科学问题还是满足应用需求,深入研究这一类有机多孔材料都具有重要的意义。从解决基础科学问题而言,可以发现诸多新现象和新规律,为结构和功能的设计提供具体而又系统的思路;从满足应用需求而言,利用有机多孔材料的低密度、不含金属离子、热稳定性好、易于功能化等突出优点,促进创新型高新技术的发展,为解决社会所面临的共同难题提供崭新的途径。多孔有机高分子在应对需求中,自身也不断产生艰巨的挑战和任务,例如:(1)开发新的合成方法学,在先进表征分析手段的支撑下,结合计算机模拟理论模型,实现目标材料的结构预测、可控合成和定向组装;(2)充分发挥有机骨架以及孔道结构的双重优势,利用高分子在设计、调控、修饰方面的基础,实现多孔材料的高度功能化;(3)解决应用中的关键问题,提高材料的稳定性和加工性,实现大规模、低成本的制备,为商业化和工业化生产提供技术储备。本专辑就以上面临的挑战,邀请了国内部分学者进行概述并展示取得的成果,为进一步推动国内相关领域的发展提供学习和交流的机遇和平台。