

# 编织超交联微孔聚合物的研究进展

杨 娟,金尚彬,谭必恩\*

(华中科技大学化学与化工学院,武汉 430074)

**摘要:**超交联微孔聚合物因具有比表面积高、合成条件温和、单体来源广泛、催化剂廉价易得等优点而得到广泛关注。近年来,作为一种简单有效的新合成策略,外交联“编织”法成为制备超交联微孔聚合物主要方法之一。该方法可以从低官能度化合物制备得到高比表面积和孔径可调控的超交联聚合物,进一步扩大了构筑单体的选择范围,还可降低副产物的危害,为低成本大规模制备超交联聚合物材料提供了可能。本文对编织超交联聚合物的合成方法进行了总结,并对其在形貌控制中的应用、所得编织微孔聚合物的应用(气体储存和分离、催化、有毒物质吸附、药物控制释放、储能、色谱分离、传感以及碳材料前体等)进行了介绍,最后对外交联“编织”法所面临的问题和挑战、发展前景进行了展望。

**关键词:**编织法;外交联;超交联微孔聚合物

## 引言

微孔有机聚合物(Microporous Organic Polymers, MOPs)是由 C、N、O、H 等轻元素组成、具有高比表面积、含有丰富微孔结构的一类聚合物多孔材料<sup>[1, 2]</sup>,与传统的多孔材料(如沸石、活性炭、碳纳米管以及金属有机框架(Metal-Organic Frameworks, MOFs)等)相比, MOPs 具有骨架密度低、稳定性高、易于功能化、结构可控等优势,因而得到广泛关注。根据制备方法的不同,可将 MOPs 分为自具微孔聚合物(Polymers of Intrinsic Microporosity, PIMs)<sup>[3]</sup>、超交联聚合物(Hyper-cross-linked Polymers, HCPs)<sup>[4]</sup>、共价有机网络(Covalent Organic Frameworks, COFs)<sup>[5]</sup>和共轭微孔聚合物(Conjugated Microporous Polymers, CMPs)<sup>[6]</sup>四类。其中, HCPs 的合成主要是基于傅克反应,以亲电试剂作为交联剂,形成含有孔隙的高度交联聚合物,反应快速<sup>[4]</sup>。与 PIMs、CMPs 和 COFs 相比, HCPs 合成条件温和、单体来源广泛、催化剂廉价易得,是迄今为止实现工业化生产的一类纯有机多孔材料,在能源及环境相关的领域具有广泛的应用前景。此外,合成 HCPs 所需要的试剂包括单体、反应介质以及催化剂等都比较廉价,且反应条件易控制,产率高,因此与传统孔材料,如活性炭、碳纳米管等相比, also 具有很强的竞争力。

HCPs 的合成方法主要有以下三类:(1)含官能团聚合物前体的后交联<sup>[7]</sup>;(2)功能化小分子单体直接缩聚<sup>[8]</sup>;(3)通过外交联剂“编织”刚性芳香骨架单体<sup>[9]</sup>。

含官能团聚合物前体后交联法典型代表是 Davonkov 树脂,先通过自由基反应得到聚合物前体,然后傅克烷基化反应交联成孔。这一限制条件使得单体必须含两种不同类型的官能团,因而单体种类极为有限<sup>[7]</sup>。因此,极大地限制了可选择的单体种类以及超交联聚合物的性能。小分子自缩聚方法扩展了单体选择范围,然而该方法仍存在一定的局限性。例如,含有可消除官能团的小分子单体种类稀少且合成方法复杂,这都提高了 HCP 的制备成本,同时副产物 HCl 对生产设备和环境存在一定危害。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.06.002

收稿:2018-01-05;修回:2018-03-04;

基金项目:中国国家自然科学基金(21474033),国际与中国合作项目(2016YFE0124400),清华大学摩擦学国家重点实验室开放基金资助项目(SKLTkf14A10);

作者简介:杨娟(1989—),女,硕士生,主要研究方向为超交联微孔聚合物的合成及应用。E-mail: yangjuan@hust.edu.cn;

\* 通讯联系人:谭必恩(1971—),男,教授,博导,主要研究兴趣集中于纳米材料、微孔聚合物合成及气体储存研究、超临界流体化学、空间有机材料、特种高分子材料及树脂基先进复合材料等领域。E-mail: bien.tan@mail.hust.edu.cn; Tel: 027-87558172; Fax: 027-87543632.

因此,在温和的条件下从低官能度化合物(如苯)出发,制备具有高比表面积和孔径可调控的超交联微孔聚合物十分迫切。为此,Tan 小组<sup>[9]</sup>提出一种新的合成策略,即采用外交联剂二甲氧基甲烷(Formaldehyde Dimethyl Acetal, FDA),通过傅克烷基化反应“编织”低官能度刚性芳香族化合物,一步高效地合成高比表面积的 HCP,同时,用此方法制备的 HCP 的比表面积、孔径和孔径分布都能通过调节单体和外交联剂之间的比例进行调控,而且聚合物网络的功能性能够通过引入不同的功能性单体调节。外交联“编织”法具有以下明显的优点<sup>[10~12]</sup>:(1)构筑单体无需含有特定反应官能团,来源广泛;(2)原料廉价,合成条件温和,可大规模生产;(3)所得聚合物具有高的比表面积和丰富的微孔结构;(4)通过改变构筑单元可以获得不同孔结构和功能化的交联网络。本文介绍了编织超交联聚合物的合成方法和微观形貌的控制,并且对其在气体储存和分离、催化、有毒物质吸附、药物控制释放、储能、色谱分离、传感以及碳材料前体等方面的应用进行了总结,最后提出了外交联“编织”法所面临的问题和挑战,并对未来“编织”法的发展前景进行展望,指明了编织微孔聚合物发展的新方向。

## 1 合成

### 1.1 多功能单体

外交联编织法最早由 Tan 小组<sup>[9]</sup>在 2011 年报道,即采用外交联剂 FDA 通过无水  $\text{FeCl}_3$  催化的傅克烷基化反应将简单的芳香化合物,如苯或联苯以刚性亚甲基桥连接。其反应机理可能如下:在 DCE 溶剂中,Lewis 酸催化剂首先复合一个交联剂分子,使其甲氧基和中心碳原子结合强度减弱,然后产生大量的中间碳正离子。碳正离子与苯环反应,引入多甲氧基甲基基团并释放甲醇。这些高度活跃的甲氧基甲基基团进一步转化为亚甲基与其它苯环反应,从而形成刚性高度交联网络。多种刚性芳香构筑单元如苯、联苯、三苯基苯、氯苯、甲苯、苯酚等(见图 1a 和 1b)能直接用来编织成具有丰富的微孔结构和高比表面积的孔材料。不仅如此,改变构筑单元的结构,调节不同单体和外交联剂之间的比例可调控聚合物的比表面积、孔径大小和分布。使用苯编织超交联微孔聚合物,当苯与外交联剂 FDA 的摩尔比为 3:1 时,编织网络达到最高表面积  $1391\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,当摩尔比降至 1.25:1 时,比表面积降至  $897\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。此外,聚合物网络的功能性能够通过引入不同的功能性单体进行调节。例如,利用苯酚为编织单体,能成功在高分子网络中引入酚羟基,与比表面积相近的联苯编织的微孔聚合物相比,苯酚编织的微孔材料的  $\text{CO}_2$  吸附量增加 50%。

外交联方法为低成本和高效编织超交联聚合物材料提供了一种简单有效的新思路,受到了国内外研究者的关注,广泛应用于构建含有各种不同结构和特殊功能的刚性超交联微孔材料。Errahali 等<sup>[13]</sup>以四苯基甲烷作为构建单体(见图 1c),FDA 作为交联剂,通过调节两者配比,合成了一系列超交联聚合物。单体与交联剂的比例为 1:16 时,聚合物具有最高比表面积  $1314\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,比例增加至 1:30 时,比表面积反而降低至  $1162\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。可能原因是,过量的交联剂会过度连接单体,导致交联度降低。当以四苯基硅烷或四苯基锆为构建单体时,其比表面积略微降低,分别为  $1374\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  (PHAP-1)和  $1059\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  (PHAP-2)<sup>[14]</sup>。Modak 等<sup>[15]</sup>以 9, 9'-螺双苄作为构建单体,廉价的  $\text{FeCl}_3$  作为催化剂,制备共轭微孔聚合物。在该反应中, $\text{FeCl}_3$  不仅是傅克反应中的 Lewis 酸,也是氧化偶联反应中典型的氧化剂。对比只有氧化耦合制备的多孔材料比表面积仅  $940\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,通过编织制备的多孔材料比表面积高达  $1490\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。此外,具有三维刚性结构的三蝶烯及其衍生物也通过“编织”法制备成多孔材料,并应用于超分子化学和材料科学领域。Zhang 等<sup>[16]</sup>制备了一系列基于三蝶烯的超交联聚合物海绵(THPS),比表面积最高达  $1469\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。同时,Liu 等<sup>[17]</sup>以含有不同功能基团的三蝶烯单体,如含有氨基( $-\text{NH}_2$ )、醛基( $-\text{CHO}$ )、乙酰基( $-\text{COCH}_3$ )和硝基( $-\text{NO}_2$ ),编织了一系列三维刚性框架。由于官能团的影响,比表面积相较于未修饰的三蝶烯超交联聚合物明显减小,依次为  $863\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $525\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $785\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $140\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。对含氨基的超交联聚合物进行进一步后修饰,比表面积降至  $554\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。但其具有较高  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}_2$

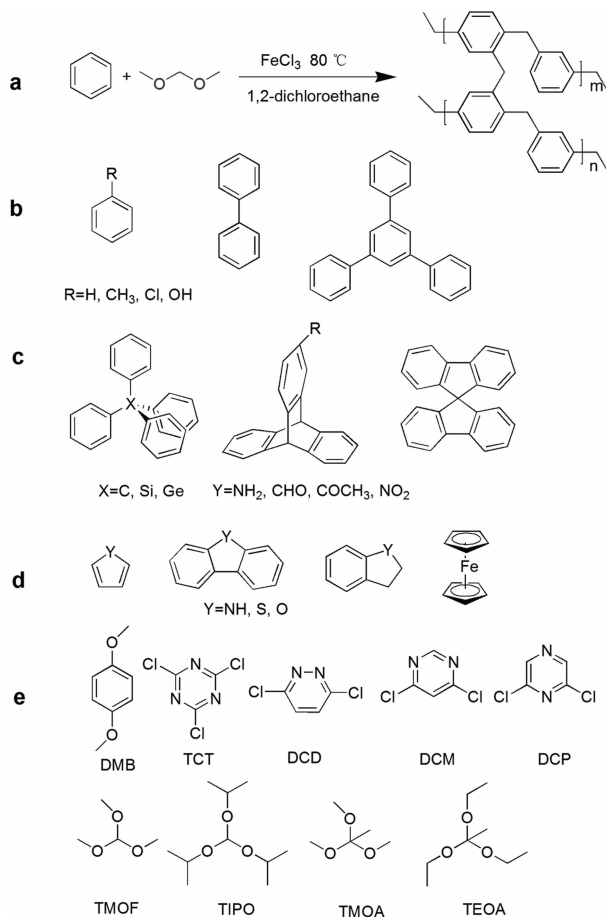


图 1 (a)典型外交联“编织”法合成超交联微孔聚合物;(b)刚性芳香构筑单元;  
(c)三维刚性芳香单体;(d)芳杂环单体;(e)新型交联剂

Figure 1 (a) The typical knitting aromatic polymer network from benzene monomers from ref. 9;

(b) rigid aromatic building blocks from ref. 9; (c) three-dimensional rigid aromatic monomer from ref. 13-17;

(d) aromatic heterocyclic monomer from ref. 18-20; (e) other types of crosslinkers from ref. 32-38

吸附性能,而且在水中对有机溶剂和染料有高的吸附能力。

外交联剂“编织”方法还可用于芳杂环化合物的编织(见图 1d)。Tan 小组<sup>[18]</sup>选取吡咯、噻吩和呋喃为构建单元,以 FDA 为交联剂,制备含有大量杂原子的超交联微孔聚合物,其比表面积分别为  $437\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $726\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $514\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。改变单体与交联剂的比例能调剂聚合物比表面积。与类似的苯环交联形成的超交联微孔聚合物相比,这类聚合物的比表面积明显降低。但是,杂环的引入使聚合物网络中有了更多的杂原子孤对电子,通过偶极-偶极相互作用,增加了对二氧化碳的亲合力。Saleh 等<sup>[19]</sup>以其它杂环单体如吡啶、二苯并噻吩、二苯并呋喃、咪唑、苯并噻吩、苯并呋喃作为构筑单元编织功能化超交联聚合物,比表面积在  $391\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}\sim 1022\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  之间。此外,Liu 等<sup>[20]</sup>首先以二茂铁为构筑单元,编织成 HCP,然后通过  $\text{H}_2\text{O}_2$  原位氧化,制备磁性超交联聚合物(MHCPs)。改变氧化时间以及氧化剂的量,可调节 MHCPs 的比表面积、孔体积和磁性。这种制备方法不仅使 MHCPs 结构非常稳定,而且能避免传统磁性材料表面涂层不稳定导致的二次污染。

外交联剂“编织”法不仅极大地扩展了可选择单体的范围,同时也可采用超交联芳香聚合物前体,如苯乙烯基聚合物、线性多酚类和块状共聚物等制备微孔聚合物。Cooper 小组<sup>[21]</sup>合成了一系列具有不同聚合度(DP)的超交联线性聚苯乙烯。这些超交联聚合物的比表面积可以通过调节线性聚苯乙烯的 DP

来控制。DP 为 5 时,比表面积仅  $9\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,随 DP 增加,比表面积增大,当 DP 为 45 时,比表面积增大至  $974\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。Zhang 等<sup>[22]</sup>利用  $\text{CCl}_4$  或 DMM 作为交联剂,以不同分子量的聚对亚苯基(LPs),合成了一系列 HCPs。随着线性聚合物分子量的增加,HCPs 的比表面积会先增大后减小。最高比表面积分别为  $966\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  (HCP-3- $\text{CCl}_4$ ),  $1019\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  (HCP-9-DMM)。Tan 小组<sup>[23]</sup>采用编织法,在高度稀释的线性聚苯乙烯中缓慢滴加外交联剂,制备得到可溶性超交联聚合物(SHCP)。尽管高度交联,制备的超交联聚合物能溶解在多种有机溶剂中,并形成热力学稳定的同质液体。通过调节线性聚苯乙烯与交联剂的浓度,可以控制 SHCPD 的比表面积,最高可达  $724\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。

除了编织源于工业化学品的构筑单体外,外交联“编织”法也可用于编织可再生的生物质材料、石化废料(沥青)等。这些可持续获得的廉价原材料,为超交联微孔聚合物的扩大生产和实际应用提供可能性。Weber 小组<sup>[24]</sup>编织可再生的木质素,由于孔径太小,通过  $\text{N}_2$  吸附分析,比表面积低于  $5\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,但是具有较强的  $\text{CO}_2$  吸附能力。通过巨正则系综蒙特卡罗方法(GCMC)计算,比表面积高达  $253\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。Dai 小组<sup>[25]</sup>选用绿色和可再生的糖类化合物作为单体,通过外交联法合成了一类新型的糖基超交联聚合物,比表面积在  $800\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  左右。沥青是来源于煤焦油、木焦油或石油蒸馏残渣的低成本产品,主要是由苯酚、多环化合物组成的芳香烃和杂环化合物,每年的石油和煤化学工业生产大量的沥青。Li 小组<sup>[26, 27]</sup>利用外交联“编织”法编织这些之前被忽略的构建体——石化废料沥青,制备的超交联聚合物最高比表面积达  $1337\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,并具有良好的化学稳定性。沥青中固有的杂原子(硫)和引入的杂原子(氯)赋予超交联聚合物较高的气体吸附能力。Chaukura 等<sup>[28]</sup>通过编织交联法将消费后的废弃聚苯乙烯(WPS)转化为能高效吸附刚果红的吸附剂,不仅消除了由于 WPS 造成的土地污染,并且为废水处理提供材料。

外交联“编织”法在制备有机-无机复合材料方面也显示出良好的应用前景。Tan 小组<sup>[29]</sup>分别以傅克反应和 Scholl 偶联法合成两种基于笼型聚倍半硅氧烷(POSS)的有机-无机杂化复合材料,比表面积分别为  $795\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  和  $472\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。Li 小组<sup>[30]</sup>通过改变 FDA 与苯基功能化的笼型聚倍半硅氧烷(DDSQ)单体的比例,合成比表面积在  $411\sim 923\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  的有机-无机杂化复合材料。Liu 小组<sup>[31]</sup>通过傅克反应将单乙烯基修饰的 POSS 编织到聚苯乙烯(PS)上,通过这种方法,POSS 能以分子水平广泛分散在聚苯乙烯基质中,这些杂交的聚苯乙烯表现出不同于原始聚苯乙烯的性质,如溶解度、结晶和热性能等。

## 1.2 外交联剂

除了常用的外交联剂 FDA 以外,含有甲氧基或氯基的新型交联剂也逐渐发展起来(见图 1e)。FDA 作为交联剂时,虽然能通过亚甲基连接邻环芳烃环,但是限制了单体共轭结构的延伸。因此,Tan 小组<sup>[32]</sup>以新型的外交联剂(1,4-二甲氧基苯,DMB)编织刚性芳烃,合成了一系列具有共轭结构的新型超交联聚合物。DMB 作为其它苯衍生物的连接桥,通过苯环在聚合物网络中形成扩展远程共轭结构,拓展了 HCP 在光学和电子领域的应用。此外,还以 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪为交联剂、无水  $\text{AlCl}_3$  为催化剂制备了基于 1,3,5-三嗪的微孔聚合物。改变芳香族单体链长度,可以调节孔径大小及比表面积<sup>[33~36]</sup>。Jan 等<sup>[37]</sup>以多种含氮交联剂(如 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪、3,6-二氯嘧啶、4,6-二氯嘧啶、2,6-二氯吡嗪)编织三苯基苯,合成一系列具有高比表面积及气体吸附量的 HCP。Zhang 等<sup>[38]</sup>分别使用原甲酸三甲酯(TMOF)、原乙酸三甲酯(TMOA)、原乙酸三乙酯(TEOA)和原甲酸三异丙酯(TIPO)作为交联剂合成聚三苯基胺网络(PTPAs)。作为对比,以 FDA 为交联剂合成的 PTPA-1 比表面积最小,为  $841\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,而以 TEOA 为交联剂合成的 PTPA-4 的比表面积高达  $1543\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。最近,Tan 小组<sup>[39]</sup>报道一类层状溶剂编织超交联微孔聚合物(SHCPs),该聚合物是通过改进的傅克反应,在低温下进行的,其中二氯烷烃不仅作为溶剂,还因其稳定的亲电性能,充当反应的外交联剂。并且 SHCPs 可通过超声辅助溶剂剥离法剥离成新型的二维纳米片。这种高效率和低成本的策略可以制备具有层状结构、高比表面积以及气体储存能力 HCP,且可以通过调节溶剂链长、催化剂  $\text{AlCl}_3$  摩尔比以及单体大小来控制孔结构及比表面积。使用这种方法得到的聚合物最高比表面积可达  $3002\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。同时,Ghafari 等<sup>[40]</sup>以二氯烷烃作交联剂,编织低交联度聚苯乙烯,研究材料的疏水性。比表面积和微孔体积随着二氯烷烃链长度的增加而减小。但

是,烷烃链长度越长,编织的聚合物的氧含量越低,疏水性越强。在 90% 相对湿度下,二氯烷烃交联的聚合物比通过氯甲基化交联的聚合物水吸附量少 80%,因此在工业吸附应用方面更有竞争力。

### 1.3 催化剂

对于傅克烷基化反应,可用的催化剂非常丰富,除  $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{ZnCl}_2$  等金属 Lewis 酸外,三氟甲磺酸也用于催化 HCP 的形成。Zhu 等<sup>[41]</sup>以三氟甲磺酸作催化剂,合成一系列超交联微孔聚吡唑(HC-PCz),用作  $\text{CO}_2$  吸附材料。其中 HC-PCz-8 比表面积达  $1688\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,高于  $\text{FeCl}_3$  催化偶联反应得到的聚合物( $1050\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )。相对于典型编织法,使用三氟甲磺酸作为催化剂,免除了大量溶剂索氏提取残留金属 Lewis 酸的过程,不仅避免了残留金属 Lewis 酸对材料内在表面均一性和极性的影响,并且显著提高反应效率,因此使大规模生产亲  $\text{CO}_2$  的 HCP 更有吸引力。此外,Feng 等<sup>[42]</sup>以三氟甲磺酸为催化剂,编织四吡唑卟啉,该材料在气体吸附、催化方面有良好性能。

### 1.4 微观形貌控制

外交联“编织”法不仅在选择含有不同官能团的单体制备相应功能化的微孔聚合物材料方面迅速发展,在制备微观形貌可控的超交联聚合物领域也取得一定的进展,例如纳米颗粒、中空微囊、一维纳米管等,扩展了超交联聚合物的应用范围。

利用外交联的方法,Tan 小组<sup>[43, 44]</sup>制备一种高比表面积和超顺磁性的微孔聚合物纳米颗粒,先用聚苯乙烯包裹  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒,再外交联聚苯乙烯壳层,纳米颗粒的比表面积从无孔提高到  $560\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,且能维持高强度磁性。这种富含微孔结构的磁性纳米颗粒可用于有机污染物的吸附回收和药物定向释放。

Tan 小组<sup>[45, 46]</sup>通过模板法乳液聚合,在纳米二氧化硅表面包裹聚苯乙烯,随后通过外交联“编织”聚苯乙烯并刻蚀二氧化硅,得到具有高比表面积的有机微孔聚合物空心微囊(HMOCs)。这些新型 HMOCs 的空腔大小和壳体厚度可通过使用不同尺寸的  $\text{SiO}_2$  模板和单体剂量来控制。HMOCs 不仅在生物医学方面有广泛的应用,还可以作为纳米反应器,负载铂纳米颗粒,进行催化反应。

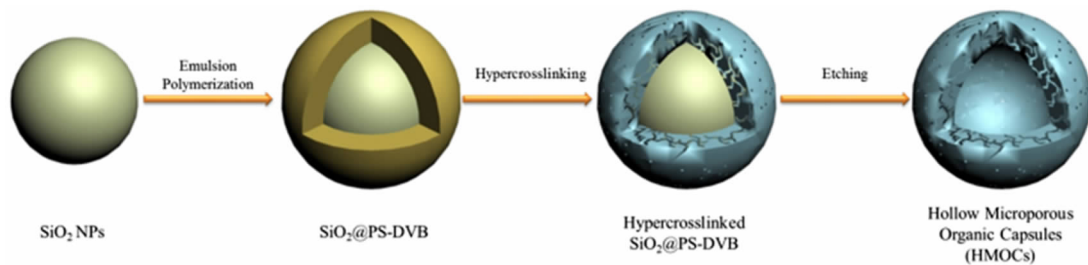


图 2 微孔聚合物空心微囊的制备

Figure 2 Schematic synthetic route of hollow microporous organic capsules (HMOCs) from ref. 45

Jiang 小组<sup>[47]</sup>通过编织法将一系列芳香烃单体如苯、萘、苯萘制备成一维超交联聚合物纳米管前体。其中,单体浓度和机械搅拌对一维管的形成起关键作用,管的大小可以由芳香烃单体的分子大小精细调控。Wu 小组<sup>[48]</sup>发展出逐步交联法编织,以聚苯乙烯纳米纤维和苯乙烯二乙烯基苯共聚物纳米球阵列作构建块,制备具有高比表面积的多孔有机聚合物纳米纤维(xPNFs)和纳米球阵列(xPNSAs)。逐步的交联方法包括在聚苯乙烯不良溶剂中的预交联和常规超交联。这种方法突破了传统超交联方法的瓶颈,可制备同时具有高比表面积和可控形貌的微孔聚合物。此外,Huang 小组<sup>[49~54]</sup>以核壳瓶刷结构的共聚物作为分子模板前体,然后通过原位超交联,移去内核,制备得到一系列微孔有机纳米管网络(MONNs)。通过加入额外的具有特殊官能团的聚合物层,如巯基、氨基、羧基及磺酸,可制备具有多功能性的 MONNs。

同时,外交联“编织”法也可用于制备具有宏观多维度形貌的二维多孔膜和整块成型(Monolith)材料,在能源环境方面的应用潜力巨大。Dai 小组<sup>[55]</sup>通过外交联法原位编织无孔聚苯乙烯膜,首次制备出一种高渗透性和高选择性具有多级孔结构的聚合物分子筛膜。该合成方法简单、原料廉价,存在大规模

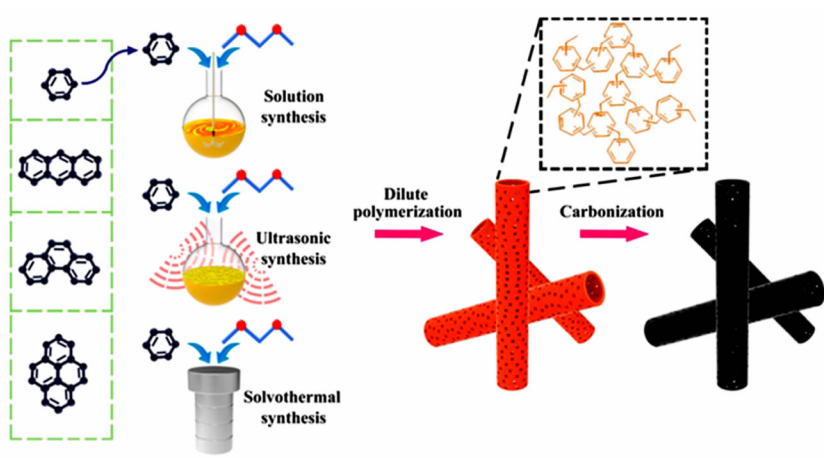


图 3 超交联纳米管(HCPTs)和多孔碳纳米管(PCNTs)的制备

Figure 3 The preparation of hyper-cross-linked polymer nanotubes (HCPTs) and Porous carbon nanotubes (PCNTs) from ref. 47

生产的可能,因而在气体分离应用方面极具发展潜力。二维(2D)纳米材料,特别是二维有机纳米材料,因其多样性以及结构易控制,引起广泛关注。然而一些因素例如材料的类型、稳定性和苛刻的合成条件限制了 2D 有机纳米材料的发展和潜在应用。Tan 小组<sup>[23]</sup>通过编织线性聚苯乙烯,制备可溶性超交联聚合物(SHCP)。其中,SHCP-4 可以溶解在 THF 中形成聚合物溶液,浇铸后可形成橙色的膜。由于 SHCP 高度交联的性质,形成的膜比较脆。如果利用官能团改性聚合物或者与软质成分混合,可能会增强聚合物膜性能。Tan 小组<sup>[39]</sup>采用改进的傅克反应,在低温下编织苯、联苯、三苯基苯(TPB),并通过超声辅助溶剂剥离法,制备了一类新型的二维纳米片状溶剂编织超交联微孔聚合物(SHCPs)。原子力显微镜测得该二维纳米片厚度在 2nm~50nm 之间。

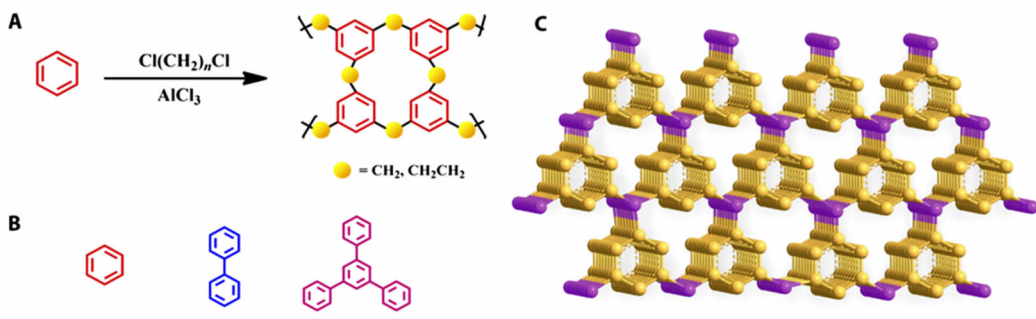


图 4 聚合物的制备、构建单元以及聚合物层状模拟结构

Figure 4 Synthesis of polymers and building block structures and layered modeled structure of polymers from ref. 39

整块成型材料是一种能够连接微观尺度和宏观尺度的特殊材料,由于其内部具有连通的大孔、介孔和微孔结构为质量能量的快速传递提供了物质基础,从而引起了广泛的研究关注。Maya 等<sup>[56]</sup>以 4,4'-二(氯甲基)-1,1'-联苯(BCMBP)、 $\alpha,\alpha'$ -二氯对二甲苯(DCX)以及 FDA 分别作为外交联剂制备聚苯乙烯-二乙烯基块状材料,并详细研究了影响超交联反应的一些变量,包括:(1)块状材料前体的制备温度和时间;(2)交联剂与催化剂量;(3)超交联反应的温度与时间。该方法制备的块状材料与包含乙烯基苯氯的块状材料的性能相当,但是该制备过程更简单。Tan 小组<sup>[57]</sup>先利用高内相乳液聚合法合成大孔的聚苯乙烯-二乙烯基整块成型材料,然后超交联编织制备了一种多级孔聚苯乙烯整块成型材料。由于多级孔结构,这种块状材料在气体吸附及石油泄漏清理方面有潜在应用。

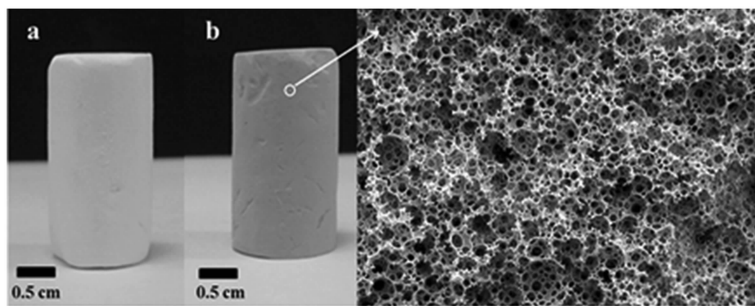


图 5 分级多孔聚苯乙烯整块成型材料的图片及扫描电镜图

Figure 5 Pictures and SEM images of hierarchical porous polystyrene monoliths (HCP-PolyHIPE) from ref. 57

## 2 应用

编织超交联聚合物在合成和形貌控制方面有较大发展。通过调节孔结构和分子水平设计特殊功能基团,可调节材料的物理和化学性质,扩展其在气体储存和分离、催化、有毒物质吸附与分离、药物释放、储能、色谱分离、传感以及碳材料前体等方面的应用。

### 2.1 气体储存和分离

氢气( $H_2$ )被认为是未来取代化石燃料最好的新清洁能源之一,然而氢能的储存问题是制约氢能经济化的关键。近年来,多孔材料因其高比表面积及可控孔径在分子氢储存方面引起广泛关注。Jia 等<sup>[37]</sup>研究了一系列由含氮交联剂编织三苯基苯的 HCP 的  $H_2$  吸附性能, $H_2$  吸附性能变化趋势与比表面积变化趋势一致,其中 HCP-4 因比表面积最大而具有最高  $H_2$  吸附量,为  $9.29 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。天然气作为一种化石能源,现在仍然在人类社会活动中占据着重要的地位。作为可以替代汽油等石油工业产物的一种新型汽车燃料,甲烷(天然气主要成分)的储存也渐渐成为研究的热点。研究表明,多孔聚合物比表面积越高,孔隙越大, $CH_4$  吸附量越高<sup>[15, 36]</sup>。

编织超交联聚合物广泛用于二氧化碳的捕获及储存,研究主要集中在选择不同的构建单元,引入杂原子或合成不同功能化的微孔聚合物。Zhu 等<sup>[58]</sup>通过外交联咪唑和 2,4,6-三咪唑基-1,3,5-三嗪单体,得到了两种含氮聚合物网络,BET 比表面积可达  $913 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。在 273K/1bar 条件下,这类含氮聚合物网络  $CO_2$  吸附量达 18.0%(wt), $CO_2/N_2$  吸附选择性为 38。Chen 等<sup>[59]</sup>以 FDA 为交联剂,将三蝶烯与螺双芴分别编织为超交联聚合物(NOP-47 和 NOP-48),由于高度刚性扭曲构筑单体使合成的聚合物挤压不完全,形成多级孔结构( $0.50 \text{ nm} \sim 3.80 \text{ nm}$ ),NOP-48 比表面积高达  $1616 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , $CO_2$  吸附量 15.9%(wt)(273K/1bar)。丰富的超微孔使  $CO_2/N_2$  吸附选择性为 69.7, $CO_2/CH_4$  吸附选择性为 15.8。Tan 小组<sup>[60]</sup>合成基于金属卟啉的微孔有机聚合物(HUST-1-Co),丰富的超微孔、氮原子及钴离子的协同作用,使 HUST-1-Co 成为迄今为止报道的  $CO_2$  吸附量最高的 MOP 材料之一,比表面积  $1360 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,在 273K/1bar 条件下, $CO_2$  吸附量达到 21.39%(wt),并且 HUST-1-Co 能在常温常压下催化  $CO_2$  与环氧衍生物的偶联反应,重复利用超过 15 次。Liu 等<sup>[61]</sup>以八苯基倍半硅氧烷为构筑单体,分别通过对苯二甲醚和 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪作为交联剂,制备微孔聚合物(PMOP-1 和 PMOP-2)。PMOP-1 和 PMOP-2 比表面积分别为 806 和  $559 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,但是由于 N 元素与  $CO_2$  强相互作用,在低压( $<0.2 \text{ bar}$ )下,PMOP-2 的  $CO_2$  吸附量反而高于 PMOP-1,当压力增加到 1bar 时,PMOP-2 的  $CO_2$  吸附量低于 PMOP-1。这一结果表明,低压下表面活性位点对  $CO_2$  吸附量的影响较比表面积更大,高压下  $CO_2$  吸附量更依赖于比表面积。

### 2.2 催化

外交联“编织”法还能够用于编织制备微孔聚合物多相催化剂。通过选择特定构筑单体或后修饰,在

HCP 中引入具有催化性能的基团。HCP 可控孔隙结构分散活性位点,缩短底物与产物的流通过程,提高了催化活性。Huang 小组<sup>[52]</sup>制备同时具有磺酸基和氨基的微孔有机纳米管网络(MONNs),高比表面积,多级孔结构以及位点分离的特性,使 MONNs 能一步高效催化 Deacetalization-Knoevenagel 串联反应。Tan 小组<sup>[62]</sup>制备含有磺酸基和氨基的 HMOCs,其制备方法简单,具有良好的化学稳定性和水分散性,可一步催化 Hydrolysis/Knoevenagel 串联反应。

此外,编织超交联微孔聚合物由于高比表面积及孔径调控能力,也用作钯、铂等贵金属载体,微孔结构的存在有效分散了贵金属的活性位点,阻止团聚和沉降,使得这种催化体系在温和的反应条件具有高效催化性。Tan 小组<sup>[63]</sup>共聚编织苯与三苯基膦并进一步络合二氯化钯,制备了比表面积高达  $1036\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  的多相催化剂材料,其催化氯代芳烃与苯硼酸的偶联效果远高于均相的氯化钯及二氯化二(三苯基膦)钯。该研究拓展了 HCPs 材料在传统 Suzuki-Miyaura 偶联反应中的应用,这类催化剂合成简单、催化条件温和,具有重要的应用前景。Wu 等<sup>[64]</sup>以吡咯和三苯基膦编织成一种新的针织芳基网络聚合物(KAP),负载 Ag 纳米颗粒后,能在低温和低压下直接催化末端炔的羧基化反应。P 元素的稳定作用不仅能使 Ag 纳米颗粒均匀地分布于 KAP,而且在催化反应后抑制 Ag 纳米颗粒的聚集。Huang 小组<sup>[65]</sup>将有机小分子配体与核壳瓶刷结构共聚物编织成超交联微孔有机纳米框架(O-HMONF),并负载 Ru、Pd、Cu 等金属用作异相催化剂。金属颗粒限制在微孔纳米管壁中,从而保证了活性高度分散,并且纳米管中的介孔孔道也改善反应物和产物的扩散,使得相同条件下基于 O-HMONF 的催化剂活性明显高于基于无序 MOP 的催化剂和均相分子催化剂。

### 2.3 有毒物质吸附

HCPs 因其丰富微孔结构、疏水性骨架和易功能化等优势被广泛应用于有毒物质吸附。Tan 小组<sup>[57]</sup>制备多级孔聚苯乙烯整块成型材料,可用于吸附水面浮油、水里的油,甚至是水中乳化油,一小块材料能在 1min 内完全吸收周围的油,并且吸附过程中没有油释放,也没有水被吸收。基于不同的有机试剂密度,材料的吸附率在  $800\%\sim 1900\%$  之间。快速吸附能力及可循环利用的特性使其在清理石油泄漏方面有潜在应用。Huang 小组<sup>[49]</sup>通过原位超交联反应制备了一种新型的磁性微孔有机纳米管网络( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -MONNs)。这种材料的多级孔结构、纳米管形态、高比表面积( $648\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )和单分散性介孔孔道( $\sim 4\text{nm}$ )使其能应用于有机染料吸附。微孔和介孔可以促进物质运输和扩散,提高吸附速率,而磁性有利于吸附剂回收。Li 小组<sup>[66]</sup>首先以 FDA 超交联苯基甲基硅氧烷制备具有中等比表面积的 HCP,然后用氢氟酸刻蚀聚合物中的 Si—O 键,制造出额外孔隙,从而大幅提高比表面积。这种孔隙增加材料不仅具有高的  $\text{CO}_2$  捕获能力,而且对挥发性有机物包括二氯甲烷、甲苯、乙酸乙酯、环己烷、苯和甲醇也有强吸附能力。此外,HCP 中引入活性位点,能增加材料与吸附质之间的相互作用,提高吸附性能与选择性。Liu 等<sup>[67]</sup>编织一种三嗪和噻吩双功能化的具有 N 和 S 原子的多孔有机聚合物(TSP-NS),在水中有高的  $\text{Cu}(\text{II})$  吸附性能( $98.33\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )。Samanta 等<sup>[68]</sup>编织联苯酚,然后用 NaOH 处理,得到含自由阳离子的聚合物,这种可交换的阳离子容易取代水中阳离子染料分子,并且聚合物孔径能选择性吸附相对应大小的染料分子,因此可用来处理水中甲基蓝、结晶紫以及罗丹明 B 等染料。

### 2.4 药物控制释放

HMOCs 的微孔孔隙和空心结构可以作为储存药物的载体<sup>[45]</sup>。相比于实心的超交联纳米颗粒,空腔大大提高了纳米颗粒对于布洛芬的吸附量。在药物释放阶段,孔结构和孔径尺寸是影响药物释放的主要因素。由于药物分子的扩散受微孔通道限制,纯微孔的 HMOCs 显示出 0 级动力学曲线,以恒定速率释放布洛芬,达到控制效果。这种仅通过孔径调节达到对药物控制释放的效果不受药物性质的影响,对于所有药物的释放都能达到相似的结果,因而在生物医学方面具有广阔的应用前景。Tan 小组<sup>[69]</sup>进一步报道了羧基官能化 HMOCs 的设计和合成,功能化 HMOCs 显示出高的吗啡盐酸盐负载率( $20\text{mg}/5\text{mg}$ )及延长释放,药物释放速率与内部剩余药物量成正比。此外,体内实验结果显示功能化 HMOCs 可以缓慢释放的活性药物分子,并减弱腹腔注射 72h 内的扭体反应水平。因此,功能化 HMOCs 提供了一类新

型潜在的药物输送系统,可以维持缓慢和延长释放镇痛剂来降低剂量及避免上瘾。

2.5 储能

由于 HCP 网络中缺乏扩展的  $\pi$  共轭体系,HCP 在电/光电材料的应用仍然是有限。Jiang 等<sup>[70]</sup>以对苯二甲醚为外部交联剂,吡啶、三苯胺和四苯甲烷为构筑单体,编织三种超交联共轭微孔聚合物。对苯二甲醚作为连接桥,通过苯环在聚合物网络中形成扩展远程共轭结构。由于  $\pi$  共轭结构,基于吡啶的聚合物(HCTPP)具有高的比电容( $179\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ )。HCP 具有高比表面积及热稳定性有利于负载客体,多级孔道能提供短的离子/电子传导途径,并且抑制客体物质的聚集,因而可作为 Li-S 电池的理想载体。Zeng 等<sup>[71]</sup>编织四苯乙烯,比表面积高达  $1980\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,孔体积  $2.61\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ ,S 负载量可达 80%。基于 HCP 的独特结构,HCP/S 复合材料具有较高的初始放电比容量(在 0.2C 下  $1333\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )、高倍率性能和良好的循环稳定性(120 次循环后为在 0.5C 下  $658\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )。此外,在前 20 次充/放电循环之后,电池的容量损失小于 1%,而 120 次循环后,HCP/S 阴极循环效率仍可达 94%以上。

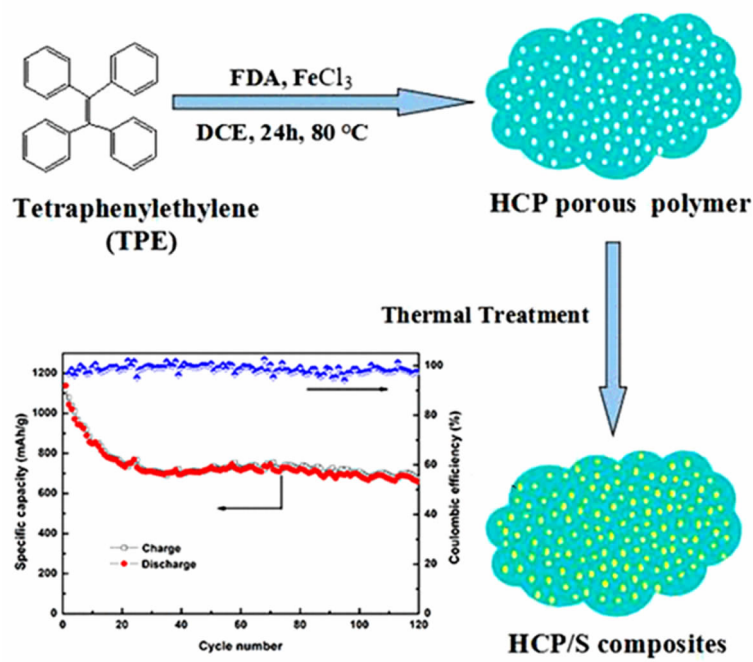


图 6 HCP/S 复合材料的合成路线的示意图,HCP/S(80%(wt))复合电极的库伦效率和循环性能

Figure 6 Schematic illustration of the synthesis route for the HCP/S composites, coulombic efficiency and cycling performance of the HCP/S (80%(wt)) composite electrode from ref. 70

2.6 传感

Zhang 等<sup>[72, 73]</sup>编织 3-羟基苯甲酸,制备了亲水性多空聚合物,这种聚合物在高湿度环境下十分稳定,孔隙有利于水分子的运输和湿度敏感材料的负载,因此可用作电化学湿度传感器。与原聚合物相比,负载 LiCl 后,湿度感应能力显著提高,具有良好的线性度、快速反应、良好的长期稳定性以及重复利用性。此外,Gu 等<sup>[74]</sup>调节 9, 9'-螺双芴和 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的比例,合成一系列微孔聚合物(Sbf-TMPs)。在这一体系中,傅克反应与 Scholl 偶联反应竞争,当 Ph/Cl 比例为 4:4 时,傅克反应占主导地位,当 Ph/Cl 比例为 4:0 时,仅有 Scholl 偶联反应发生。缺电子的 1,3,5-三嗪是一个优秀的受体,也是一个活跃的交联剂。而 9, 9'-螺双芴作为一个强电子给予体,有助于提高聚合物的光敏性,并且螺双芴高度刚性的扭曲块有利于永久微孔的形成。其中,Sbf-TMP@4:2 对不同有机溶剂蒸汽有显著快速的荧光变化,例如,暴露于苯蒸汽中,荧光强度增大 2.2 倍;暴露于硝基苯中,荧光猝灭。由于聚合物同时包含电子受体和给予体,Sbf-TMP@4:2 的这种荧光开关性能荧光传感器方面有潜在应用。

## 2.7 色谱分离

HCPs 具有质轻、热稳定性高和比表面积高的特性,因此是理想的色谱固定相材料。Maya 等<sup>[56]</sup>以 BCMBP、DCX 以及 FDA 分别作为外交联剂在毛细管柱中原位编织聚苯乙烯-二乙烯基块状材料。超交联块状材料作为固定相用于反相液相色谱分离丙酮和六烷基苯混合物显著提高了分离效率。Tang 等<sup>[75]</sup>在开管毛细管电色谱(OT-CEC)内壁原位编织芳香族聚合物,解决了毛细管镀层比表面积低导致柱容量和相比低的问题。这种毛细管色谱柱可应用于中性化合物和小分子生物分子如核苷、氨基酸、小分子肽、甾体类抗炎药物、磺胺类药物的分离。

## 2.8 碳材料前体

除了制备的有机微孔聚合物材料,外交联“编织”法还可以被用于合成由微孔聚合物衍生出来的其它材料,如多级孔结构的碳材料,广泛应用于气体吸附或电化学相关领域。Cooper 小组<sup>[76]</sup>以超交联聚苯、聚噻吩、聚吡咯为前体,通过 KOH 活化,制备碳材料。其中 800℃ 碳化的聚吡咯比表面积高达  $4334\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,在 298K/1bar 条件下,CO<sub>2</sub> 吸附量达到 15.4%(wt),也具有较好的 H<sub>2</sub> 吸附量。Tan 小组<sup>[77]</sup>通过直接碳化 HMOCs 制备空心微孔碳球(HCSs),HCSs 的形貌空腔和壳层厚度可通过交联度以及碳化条件控制。HCSs 表现出优异的超电容性能,且稳定性高,循环 10000 次后,电容依然保持 95.4%以上,因此可作为电极材料应用于电化学。Jiang 小组<sup>[47]</sup>通过编织法将一系列芳香烃单体制备成一维超交联聚合物纳米管前体,然后在 700℃ 下碳化。碳纳米管的一维结构及高比表面积,使其能用于超级电容器的电极材料。

## 3 总结与展望

综上所述,外交联“编织”法已经发展成为了一种普适的方法,对比其它微孔聚合物制备方法,具有构筑单体易得、合成条件温和、比表面积高、微孔结构丰富等明显的优点。编织微孔有机聚合物在能源、环境和健康方面具有广泛应用前景,例如,二氧化碳捕获、清除有机污染物与金属离子、催化、药物释放等。但是,外交联“编织”法也面临着一些问题与挑战:对于傅克烷基化反应,可用的亲电试剂和催化剂种类多,目前 HCPs 材料编织方法中所用的外交联剂和催化剂只占其中一部分,这使得 HCPs 材料的合成策略仍具有很广泛的设计性。此外,Lewis 酸催化反应速度过快,所得聚合物网络结构无序,如何从分子设计出发,精确控制 HCPs 孔道结构仍然是个巨大的挑战。到目前为止,可加工制备成多孔膜和整块成型材料的 HCPs 类型和单体种类较少,合成均需要苯乙烯类聚合物前体,同时高度交联使得 HCPs 材料的机械强度和韧性均不高。因此,编织微孔聚合物在进一步降低合成成本、制备有序结构的材料和改善材料的可加工性能等方面,都存在着需要进一步深入研究的科学问题和技术难点。

## 参考文献:

- [1] Wu D, Xu F, Sun B, Fu R, He H, Matyjaszewski K. *Chem Rev*, 2012, 112(7): 3959~4015.
- [2] Dawson R, Cooper A I, Adams D J. *Prog Polym Sci*, 2012, 37(4): 530~563.
- [3] McKeown N B. *ISRN Mater Sci*, 2012, 2012: 1~16.
- [4] Tan L, Tan B. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 3322~3356.
- [5] Feng X, Ding X, Jiang D. *Chem Soc Rev*, 2012, 41(18): 6010~6022.
- [6] Xu Y, Jin S, Xu H, Nagai A, Jiang D. *Chem Soc Rev*, 2013, 42(20): 8012~8031.
- [7] Ahn J H, Jang J E, Oh C G, Ihm S K, Cortez J, Sherrington D C. *Macromolecules*, 2006, 39: 627~632.
- [8] Wood C D, Tan B, Trewin A, Niu H, Bradshaw D, Rosseinsky M J, Khimyak Y Z, Campbell N L, Kirk R, Stöckel E, Cooper A I. *Chem Mater*, 2007, 19(8): 2034~2048.
- [9] Li B, Gong R, Wang W, Huang X, Zhang W, Li H, Hu C, Tan B. *Macromolecules*, 2011, 44(8): 2410~2414.
- [10] Chinnappan A, Tamboli A H, Chung W J, Kim H. *Chem Eng J*, 2016, 285: 554~561.
- [11] Woodward R T, Stevens L A, Dawson R, Vijayaraghavan M, Hasell T, Silverwood I P, Ewing A V, Ratvijitvech T, Exley J D,

- Chong S Y, Blanc F, Adams D J, Kazarian S G, Snape C E, Drage T C, Cooper A I. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(25): 9028~9035.
- [12] Fontanals N, Marcé R M, Borrull F, Cormack P A G. *Polym Chem*, 2015, 6(41): 7231~7244.
- [13] Errahali M, Gatti G, Tei L, Paul G, Rolla G A, Canti L, Fraccarollo A, Cossi M, Comotti A, Sozzani P, Marchese L. *J Phys Chem C*, 2014, 118(49): 28699~28710.
- [14] Puthiaraj P, Ahn W S. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55(29): 7917~7923.
- [15] Modak A, Maegawa Y, Goto Y, Inagaki S. *Polym Chem*, 2016, 7(6): 1290~1296.
- [16] Zhang C, Zhu P C, Tan L, Liu J M, Tan B, Yang X L, Xu H B. *Macromolecules*, 2015, 48(23): 8509~8514.
- [17] He Y, Zhu X, Li Y, Peng C, Hu J, Liu H. *Microporous Mesoporous Mater*, 2015, 214: 181~187.
- [18] Luo Y, Li B, Wang W, Wu K, Tan B. *Adv Mater*, 2012, 24: 5703~5707.
- [19] Saleh M, Lee H M, Kemp K C, Kim K S. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(10): 7325~7333.
- [20] Liu Y, Fan X, Jia X, Chen X, Zhang A, Zhang B, Zhang Q. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6(1): 210~222.
- [21] Ratvijitvech T, Barrow M, Cooper A I, Adams D J. *Polym Chem*, 2015, 6(41): 7280~7285.
- [22] Zhang D, Tao L, Ju J, Wang Y, Wang Q, Wang T. *Polymer*, 2015, 60: 234~240.
- [23] Yang Y, Tan B, Wood C D. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 15072~15080.
- [24] Meng Q B, Weber J, Chemsuschem, 2014, 7(12): 3312~3318.
- [25] Li H, Meng B, Mahurin S M, Chai S-H, Nelson K M, Baker D C, Liu H, Dai S. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 20913~20918.
- [26] Gao H, Ding L, Bai H, Liu A, Li S, Li L. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 16490~16498.
- [27] Li W, Zhang A, Gao H, Chen M, Liu A, Bai H, Li L. *Chem Commun*, 2016, 52: 2780~2783.
- [28] Chaukura N, Mamba B B, Mishra S B. *J Environ Manage*, 2017, 193: 280~289.
- [29] Wang S, Tan L, Zhang C, Hussain I, Tan B. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 6542~6548.
- [30] Zhang A, Gao H, Li W, Bai H, Wu S, Zeng Y, Cui W, Zhou X, Li L. *Polymer*, 2016, 101: 388~394.
- [31] Li L, Liu H. *RSC Adv*, 2014, 4: 46710~46717.
- [32] Tan L, Li B, Yang X, Wang W, Tan B. *Polymer*, 2015, 70: 336~342.
- [33] Lim H, Cha M C, Chang J Y. *Macromol Chem Phys*, 2012, 213(13): 1385~1390.
- [34] Dey S, Bhunia A, Esquivel D, Janiak C. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 6259~6263.
- [35] Xiang L, Zhu Y, Gu S, Chen D, Fu X, Zhang Y, Yu G, Pan C, Hu Y. *Macromol Rapid Commun*, 2015, 36(17): 1566~1571.
- [36] Puthiaraj P, Cho S M, Lee Y R, Ahn W S. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 6792~6797.
- [37] Jia Z, Pan J, Yuan D. *ChemistryOpen*, 2017, 6(4): 554~561.
- [38] Zhang D, Tao L, Wang Q, Wang T. *Polymer*, 2016, 82: 114~120.
- [39] Wang S, Zhang C, Shu Y, Jiang S, Xia Q, Chen L, Jin S, Hussain I, Cooper A I, Tan B. *Sci Adv*, 2017, 3: e1602610.
- [40] Ghafari M, Atkinson J D. *Polymer*, 2017, 116: 278~286.
- [41] Zhu X, Dong S, Abney C W, Browning K L, Sacci R L, Veith G M, Tian C, Dai S. *Chem Commun*, 2017, 53: 7645~7648.
- [42] Feng L J, Wang M, Sun Z Y, Hu Y, Deng Z T. *Des Monomers Polym*, 2016, 20(1): 344~350.
- [43] Yang X, Li B, Majeed I, Liang L, Long X, Tan B. *Polym Chem*, 2013, 4(5): 1425~1429.
- [44] Li Q, Zhan Z, Jin S, Tan B. *Chem Eng J*, 2017, 326: 109~116.
- [45] Li B, Yang X, Xia L, Majeed M I, Tan B. *Sci Rep*, 2013, 3: 2128.
- [46] Yang X, Song K, Tan L, Hussain I, Li T, Tan B. *Macromol Chem Phys*, 2014, 215(12): 1257~1263.
- [47] Wang X, Mu P, Zhang C, Chen Y, Zeng J, Wang F, Jiang J X. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(24): 20779~20786.
- [48] Liu H, Li S, Yang H, Liu S, Chen L, Tang Z, Fu R, Wu D. *Adv Mater*, 2017, 29(27): 1700723.
- [49] Zhou M, Zhang H, Xiong L, He Z, Zhong A, Wang T, Xu Y, Huang K. *RSC Adv*, 2016, 6: 87745~87752.
- [50] Xu Y, Wang T, He Z, Zhong A, Huang K. *RSC Adv*, 2016, 6: 39933~39939.
- [51] Zhang H, Xiong L, He Z, Zhong A, Wang T, Xu Y, Zhou M, Huang K. *Polym Chem*, 2016, 7(30): 4975~4982.
- [52] Zhang Hui, Xiong L, He Z, Zhong A, Wang T, Xu Y, Huang K. *New J Chem*, 2016, 40: 7282~7285.
- [53] Xu Y, Wang T, He Z, Zhong A, Huang K. *Microporous Mesoporous Mater*, 2016, 229: 1~7.
- [54] He Z, Zhong A, Zhang H, Xiong L, Xu Y, Wang T, Zhou M, Huang K. *Macromol Rapid Commun*, 2016, 37(19): 1566~1572.
- [55] Qiao Z A, Chai S H, Nelson K, Bi Z, Chen J, Mahurin S M, Zhu X, Dai S. *Nat Commun*, 2014, 5: 3705.
- [56] Maya F, Svec F. *Polymer*, 2014, 55(1): 340~346.
- [57] Yang X, Tan L, Xia L, Wood C D, Tan B. *Macromol Rapid Commun*, 2015, 36(17): 1553~1558.
- [58] Zhu X, Mahurin S M, An S H, Do-Thanh C L, Tian C, Li Y, Gill L W, Hagaman E W, Bian Z, Zhou J H, Hu J, Liu H, Dai S.

- Chem Commun, 2014, 50(59): 7933~7936.
- [59] Chen D, Gu S, Fu Y, Fu X, Zhang Y, Yu G, Pan C. New J Chem, 2017, 41: 6834~6839.
- [60] Wang S, Song K, Zhang C, Shu Y, Li T, Tan B. J Mater Chem A, 2017, 5: 1509~1515.
- [61] Liu J, Liu Y, Jiang X, Luo Y, Lyu Y. Micropor Mesopor Mat, 2017, 250: 203~209.
- [62] Jia Z, Wang K, Tan B, Gu Y. ACS Catal, 2017, 7(5): 3693~3702.
- [63] Li B, Guan Z, Wang W, Yang X, Hu J, Tan B, Li T. Adv Mater, 2012, 24(25): 3390~3395.
- [64] Wu Z, Liu Q, Yang X, Ye X, Duan H, Zhang J, Zhao B, Huang Y. ACS Sustain Chem Eng, 2017, 5(11): 9634~9639.
- [65] Xu Y, Wang T, He Z, Zhou M, Yu W, Shi B, Huang K. Appl Catal A-Gen, 2017, 541: 112~119.
- [66] Ding L, Gao H, Xie F, Li W, Bai H, Li L. Macromolecules, 2017, 50(3): 956~962.
- [67] He Y, Liu Q, Liu F, Huang C, Peng C, Yang Q, Wang H, Hu J, Liu H. Microporous Mesoporous Mater, 2016, 233: 10~15.
- [68] Samanta P, Chandra P, Desai A V, Ghosh S K. Mater Chem Front, 2017, 1: 1384~1388.
- [69] Razzaque S, Cai C, Lu Q W, Huang F Z, Li Y S, Tang H B, Hussain I, Tan B. J Mater Chem B, 2017, 5(4): 742~749.
- [70] Jiang X, Liu Y, Liu J, Fu X, Luo Y, Lyu Y. New J Chem, 2017, 41: 3915~3919.
- [71] Zeng J H, Wang Y F, Gou S Q, Zhang L P, Chen Y, Jiang J X, Shi F. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(40): 34783~34792.
- [72] Jiang K, Kuang D, Fei T, Zhang T. Sensor Actuat B-Chem, 2014, 203: 752~758.
- [73] Jiang K, Fei T, Zhang T. Sensor Actuat B-Chem, 2014, 199: 1~6.
- [74] Gu S, Guo J, Huang Q, He J, Fu Y, Kuang G, Pan C, Yu G. Macromolecules, 2017, 50(21): 8512~8520.
- [75] Tang P, Chen Z. Talanta, 2018, 178: 650~655.
- [76] Lee J M, Briggs M E, Hasell T, Cooper A I. Adv Mater, 2016, 28(44): 9804~9810.
- [77] Wang K, Huang L, Razzaque S, Jin S, Tan B. Small, 2016, 12(23): 3134~3142.

## Research Progress in Knitting Hypercrosslinked Microporous Polymers

YANG Juan, JIN Shang-bin, TAN Bi-en\*

(College of Chemistry and Chemical, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Hypercrosslinked microporous polymers (HCPs) have attracted great attention due to their high surface areas, mild synthetic conditions, abundant building blocks, low cost and easily attainable catalysts. In recent years, knitting strategy with external cross-linker has become a primary method for the preparation of HCPs as a sort of simple, effective and new synthetic strategy. HCPs with high surface areas and tunable porous structures can be prepared by knitting low functionality aromatic compounds, which further expands the range of monomer, eliminates the hazards of by-products and provides possibility to produce large-scale and low cost HCPs. In this review, we summarized novel and general synthetic strategies for the design and synthesis of HCPs. The morphology control of HCPs and applications including gas storage and capture, catalysis, removal of pollutants, drug delivery, energy storage, chromatographic separation, sensing and carbon precursor were also discussed. Finally, we talk about the problems and challenges in the future as well as predict the further development of knitting strategy.

**Key words:** Knitting strategy; External crosslinking; Hypercrosslinked microporous polymers (HCPs)