

含二氮杂萘酮结构微孔聚合物的研究进展

刘 程^{1,2*}, 袁宽瑜¹, 王锦艳^{1,2}, 蹇锡高^{1,2}

(1. 辽宁省高分子科学与工程重点实验室, 大连理工大学, 大连 116024;

2. 辽宁省高性能树脂工程技术研究中心, 大连 116024)

摘要:微孔有机聚合物具有比表面积大、骨架密度低、结构多样、孔隙结构和功能易于调控的优势,在 CO₂ 的吸附和分离领域展现出了非常好的应用前景,成为近年来多孔材料领域的研究热点之一。二氮杂萘酮及其衍生物是一种非对称芳杂环结构,具有刚性、扭转和非共平面的结构特点,能够阻碍链的紧密堆砌,有效增加链间自由体积,从而有利于孔隙结构的形成。本文综述了以二氮杂萘酮结构为核心的共价三嗹基骨架材料和自具微孔聚合物的设计、合成及气体吸附分离性能的研究进展,研究表明,利用二氮杂萘酮结构可以构筑出具有较高比表面积的微孔有机聚合物材料,并且杂环结构可增加材料骨架与 CO₂ 分子之间的亲和力,从而改善材料在低压下的吸附分离性能;可通过灵活的结构设计和简便的原料制备方法,降低材料的制备成本,具有很好的潜在应用前景。

关键词:微孔有机聚合物; 二氮杂萘酮; 共价三嗹基骨架; 气体吸附和分离

引言

二氧化碳(CO₂)是对气候变化影响最大的一种温室气体,CO₂ 捕获与储存被提到了议事日程^[1],如何高效、环保、低能耗地实现对 CO₂ 的捕获已成为一个全球性的科学难题。传统液胺溶液吸附法,主要是通过化学吸附作用进行的,脱附能耗高,并且本身也具有比较严重的毒性和设备腐蚀性,不符合可持续发展的需求。通过物理吸附作用机理进行的多孔材料吸附法,由于节能环保、操作简单等优点,正日益受到广泛的关注^[2]。

微孔有机聚合物(Microporous Organic Polymers, MOPs)是一类新型的有机多孔材料,具有高比表面积、低密度和优异的耐热、耐化学和耐水解稳定性的特点,在 CO₂ 吸附分离方面具有潜在的应用前景^[3]。研究发现,微孔有机聚合物的气体吸附过程属于物理吸附,其气体分离性能不仅取决于比表面积、孔容(Pore Volume)等参数,还与孔尺寸大小和孔径分布(Pore Size Distribution, PSD)密切相关。当孔径近似为气体分子动力学直径的二倍时,能够对气体分子进行有效吸附,均匀窄分布的微孔结构能够通过尺寸选择效应强化对气体分子的吸附选择性^[4]。

二氧化碳捕获最大的问题是温和条件下或接近烟道气温度下 CO₂ 吸附量低,CO₂ 对 N₂ 的选择性较低,表现为低的吸附焓。除了提高 MOPs 的比表面积以增加可容纳气体分子的位点之外,另一个解决办法是在 MOPs 分子结构中掺杂 N、B、F、P 和 S 等杂原子,有助于提高 MOPs 对 CO₂ 的吸附热,进而提高 CO₂ 的吸附量和选择性^[5~7]。本文主要介绍含二氮杂萘酮杂环结构微孔有机聚合物方面的研究进展。

1 基于全刚性二氮杂萘酮结构的共价三嗹基骨架

共价三嗹基骨架(CTFs)材料首先由 Thomas 等^[8]于 2008 年研究报道,通过离子热法制备得到具有高比表面积和丰富微孔结构的微孔有机聚合物材料。同时,骨架中富氮、极性的三嗹环官能团可以通过

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.06.016

收稿:2018-01-15;修回:2018-03-16;

基金项目:辽宁省自然科学基金重点项目(20170540175),中央高校基本科研业务费专项资金资助(DUT16LK14);

* 通讯联系人, E-mail: liuch1115@dlut.edu.cn.

四极-偶极作用增强材料与 CO_2 分子之间的亲和力,从而提高材料的 CO_2 吸附分离性能。这也使得 CTFs 材料成为一类应用在燃烧后碳捕获领域,非常具有潜力的节能环保吸附分离材料。

二氮杂萘酮结构作为一种刚性、扭转结构的构筑单元,可以有效地支撑孔道结构,阻止孔塌陷,减少链的堆砌。同时,富电子的 N, O-杂环结构在提高聚合物骨架与 CO_2 分子的相互作用方面也具有促进作用。人们在含二氮杂萘酮联苯结构邻苯二甲腈树脂^[9]的基础上,设计、合成了两种含二氮杂萘酮结构的刚性双氰基构筑单元 PHPZ-DN 和 THPZ-DN,如图 1 所示,并通过离子热法合成了系列以二氮杂萘酮结构为核心的新型共价三嗪基骨架材料(PHCTFs)^[10]。

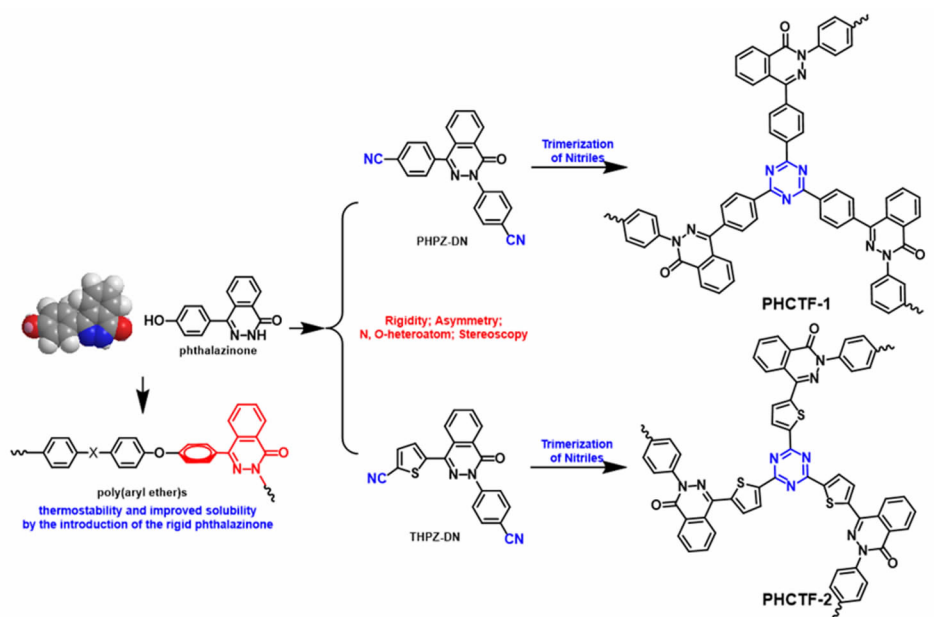


图 1 二氮杂萘酮基共价三嗪基骨架聚合物(PHCTFs)的合成

Figure 1 Synthesis of the phthalazinone-based covalent triazine frameworks (PHCTFs)

PHCTF-1 和 PHCTF-2 的孔尺寸分布主要分布在 2nm 以下,属于微孔材料,而聚合反应条件以及构筑单元的构象影响材料的孔分布和比表面积。在 600°C 下得到的 PHCTF-1c 相比于在 400°C 下得到的其它 PHCTFs 材料表现出了更高的比表面积(见表 1),但同时也带来了孔径分布变宽的问题。如图 2 所示,两种构筑单元的扭转角大小不同,因而其分子构象也有差异。在 400°C 反应下,由扭转角较大的 PHPZ-DN 所得到的 PHCTF-1a-b 材料表现出了更高的比表面积,这主要是由于扭转角大,聚合物链间距离增加,自由体积增加。虽然由扭转角较小的 THPZ-DN 构筑的 PHCTF-2 的比表面积有所降低,但由于链间距离减小,孔尺寸分布却更加规整,并且主要分布在 0.7nm 以下的超微孔区域。

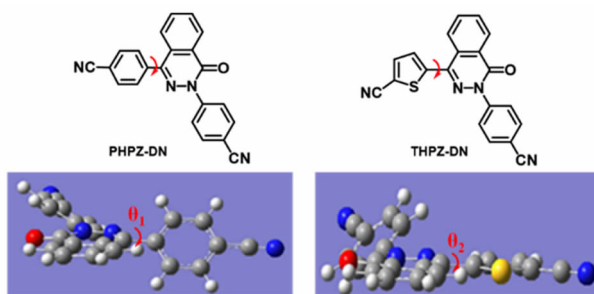


图 2 构筑单元的能量最优结构(Gaussian 09W)

Figure 2 The energy minimized conformation of the building blocks (Gaussian 09W)

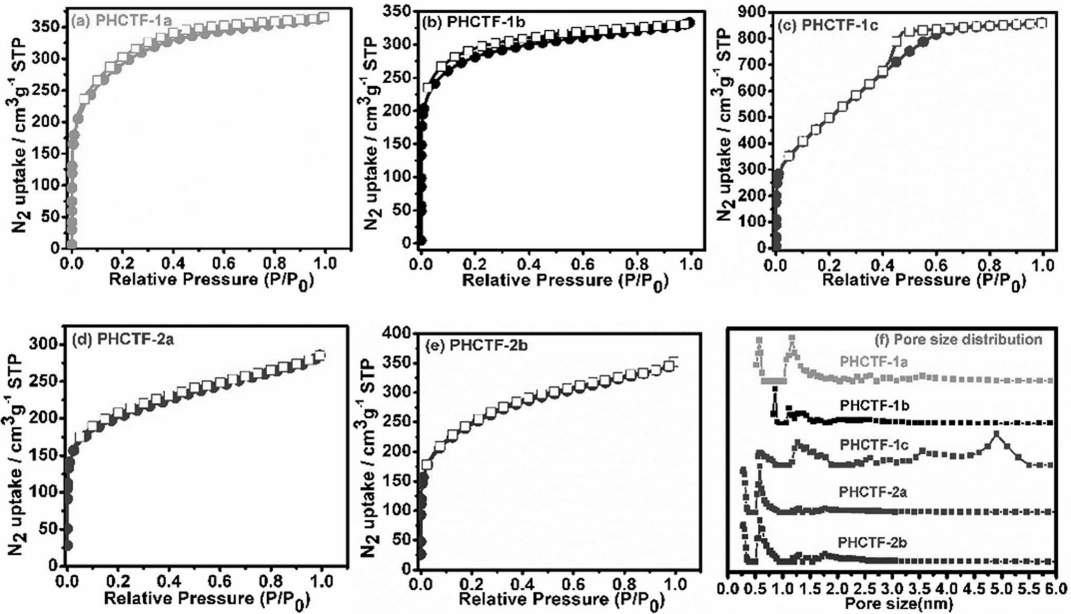


图 3 PHCTF-1 和 PHCTF-2 材料 77K 下的 N₂ 吸附-解吸附等温线和孔分布曲线

Figure 3 The nitrogen adsorption-desorption isotherms of PHCTF-1 and PHCTF-2 and pore size distribution curves

由于 PHCTFs 材料较大的比表面积和杂环结构骨架的特点,因而表现出良好的气体吸附分离性能。如表 1 所示, BET 更高的 PHCTF-1c 材料的 CO₂ 吸附量可达 17.1% (wt), 与文献中报道的 CMPs [4.0% (wt) ~ 17.0% (wt)]^[11, 12]、BLPs [7.4% (wt) ~ 12.8% (wt)]^[13, 14] 以及 POFs [12.0% (wt) ~ 18.0% (wt)]^[15] 等材料相当。值得注意的是, 尽管 PHCTF-2 的 BET 相对较低, 但由于其超微孔孔分布以及富电子 S 的引入, 因此比 PHCTF1b 具有更高的 CO₂ 吸附量, 且 CO₂/N₂ 分离比可达 51。由此可见, 可通过构筑单元构象和杂原子组成的灵活设计, 实现对 CTF 微孔聚合物的孔结构参数和气体吸附性能的调控。

表 1 PHCTFs 材料的比表面积、CO₂ 吸附量和选择性

Table 1 Specific surface areas, adsorption capacities and selectivities of PHCTFs

样品	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	CO ₂ 吸附量 ^a [% (wt)]		CO ₂ 选择性 ^b		H ₂ 吸附量 ^c [% (wt)]	Q ₀ / (kJ·mol ⁻¹)
		273K	298K	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	77K	
PHCTF1a	1062	10.2	6.2	22:1	4:1	1.12	22.2
PHCTF1b	955	9.4	6.0	49:1	9:1	0.66	21.6
PHCTF1c	1845	17.1	10.0	12:1	4:1	1.92	16.0
PHCTF2a	731	13.5	8.6	38:1	12:1	0.93	25.0
PHCTF2b	887	13.6	7.2	52:1	11:1	0.96	27.6

^a 1bar 下的 CO₂ 吸附量; ^b 起始斜率法; ^c 1bar 下的 H₂ 吸附量。

2 基于柔性构筑单元的二氮杂萘酮结构的共价三嗪基骨架

传统思路认为, 若要在有机聚合物骨架内部构筑出永久存在的孔道, 骨架的刚性支撑作用使必要条件, 其可以阻止网络结构的塌陷。然而, 近年来的研究工作表明, 柔性的构筑单元也能成功地应用于微孔有机聚合物材料的构筑。Ding^[16] 和 Yang 等^[17] 分别研究报道了两类通过柔性的构筑单元构筑具有较好

吸附分离性能的 MOPs 材料。然而,对于无定型的 MOPs 材料来说,分子尺寸增加会导致网络结构的相互穿插,从而导致材料比面积的显著降低^[18, 19]。Jiang 等^[20]的研究发现,这种分子内或分子间互穿网络的形成,是由于构筑单元的臂长增加所带来的扭转自由度的提高所导致的。这会引起骨架结构中孔隙结构的塌陷,而且这种臂长的增加也会导致 MOPs 材料微孔体积的降低。因此,对于柔性构筑单元导致 MOPs 比表面积下降的问题,必须采用一定的策略加以限制。同时,对于构筑单元柔性的增加,所带来的可能的分子尺寸的变化也值得重视。

一种新颖的设计策略是通过柔性键相邻位置的位阻效应限制柔性键的自由旋转,从而抑制孔坍塌,实现微孔的有效构筑,同时也可在一定程度上抵消构筑单元臂长的增加对 MOPs 孔隙结构所带来的不利影响。另外,采用简单易行的亲核取代反应合成柔性二腈构筑单元,不仅有利于降低成本,同时也拓展了构筑单元的普适性,并可灵活地构筑具有较好气体吸附分离性能的微孔有机聚合物 PHCTF-3~7^[21],如图 4 所示。

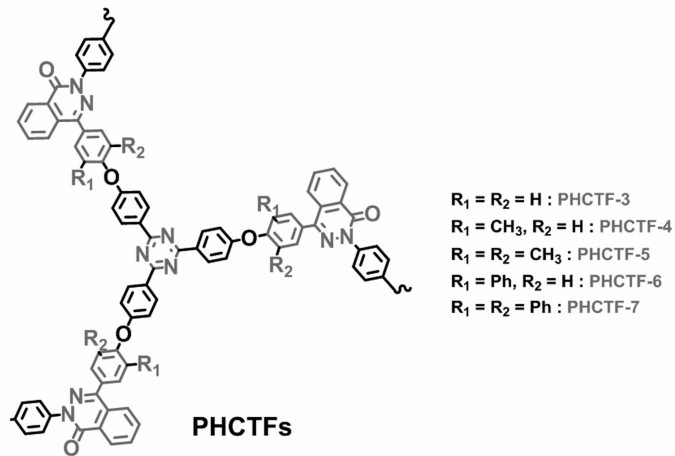


图 4 构筑单元和聚合物 PHCTFs 的合成

Figure 4 Synthesis of the building blocks and PHCTFs materials

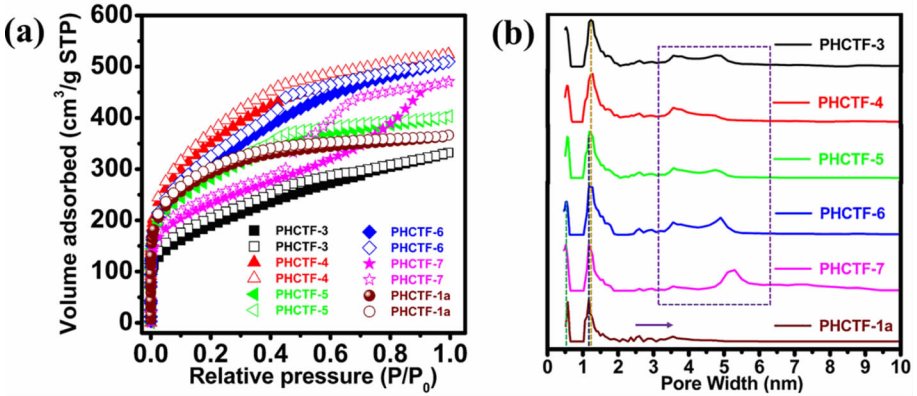


图 5 PHCTF-1a 和 PHCTF-3-7 的 77K 下 N_2 吸附(实心)/解吸附(空心)等温线(a)孔径分布曲线(b)

Figure 5 N_2 adsorption (closed)/desorption (open) isotherms at 77K

(a) and pore size distributions (b) for PHCTF-3~7 and PHCTF-1a

相比于全刚性的 PHCTF-1a,柔性无取代构筑单元得到的 PHCTF-3 比表面积明显降低,且总孔容和微孔含量均明显降低,由此可见柔性构筑单元产生的不利影响。然而,随着甲基、苯基取代基的引入,聚合物链间距离增加,自由体积增加,制备的 PHCTF-4~7 的比表面积显著提高,达到了 $835\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \sim 1270\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,甚至优于全刚性构筑单元得到的 PHCTF-1a。值得注意的是,由于取代基同样存在的占位

效应,过多过大的取代基会导致 BET 和孔容降低,因此,取代基的体积和数量对于微孔聚合物的比表面积、孔容存在一个平衡。由一个甲基取代的构筑单元得到的 PHCTF-4 具有更高的比表面积和微孔体积。利用 NLDFT 法计算得到的孔尺寸分布曲线(见图 5b)表面材料内部产生了较多的介孔分布,这可能是由于含氧基团的耐热稳定性稍差,在离子热聚合过程中存在部分分解,产生介孔结构。PHCTF-4~7 表现出较好的 CO₂ 吸附量,达到了 10.3%(wt)。同时,材料表现出了非常高的 CO₂/N₂ 分离比,最高达到了 138(IAST 法),这也归因于 PHCTF-5 材料所具有的较高的微孔体积比例以及富电子的骨架。

表 2 PHCTF-3~7 和 PHCTF-1a 的孔结构参数

Table 2 Specific surface areas and pore volume of the PHCTF-3~7 and PHCTF-1a

样品	BET 比表面积/ (m ² •g ⁻¹) ^a	Lan 比表面积/ (m ² •g ⁻¹) ^b	总孔体积/ (cm ³ •g ⁻¹) ^c	微孔体积/ (cm ³ •g ⁻¹) ^d	微孔体积/ 总孔体积
PHCTF-1a	1062	1499	0.56	0.44	79%
PHCTF-3	676	1040	0.49	0.17	35%
PHCTF-4	1270	1917	0.79	0.46	58%
PHCTF-5	1015	1504	0.61	0.36	59%
PHCTF-6	1109	1707	0.77	0.30	39%
PHCTF-7	835	1209	0.70	0.20	29%

^a. 在压力范围 0.01bar~0.1bar 下计算的 BET 比表面积; ^b. 在压力范围 0.05bar~0.3bar 下计算 Lan 比表面积; ^c. 总孔体积在相对压力为 $P/P_0=0.9$ 计算得到; ^d. 微孔体积利用 t -plot 方法计算。

表 3 PHCTFs 的 CO₂ 吸附量和选择性

Table 3 Adsorption capacities and selectivity of PHCTFs

样品	CO ₂ 吸附量[%(wt)] ^a		CO ₂ 选择性 ^b		CO ₂ 选择性 ^c	
	273K	298K	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
PHCTF-1a	10.2	6.2	22	4	—	—
PHCTF-3	8.4	5.4	39	9	29	9 (8)
PHCTF-4	10.3	6.9	40	9	35	9 (9)
PHCTF-5	9.6	5.9	67	8	138	8 (7)
PHCTF-6	10.2	6.6	22	8	15	8 (8)
PHCTF-7	9.3	6.2	42	7	47	7 (7)

^a. 1bar 下的 CO₂ 吸附量; ^b. CO₂/N₂ 和 CO₂/CH₄ 利用起始斜率法计算得到; ^c. CO₂/N₂ 和 CO₂/CH₄ 选择性大小利用 IAST 法,在相对压力为 1bar 以及气体比例为 0.15/0.85 和 0.05/0.95(0.5/0.5)时计算得到。

该部分工作在降低原料制备成本的基础上,将构筑单元的结构选择由完全的刚性扩展到了部分柔性,并利用取代基效应有效地减弱了柔性构筑单元导致的不利影响,从而拓展了用于构筑微孔有机聚合物材料的构筑单元的选择,也为其它类型 MOPs 的设计和构筑提供了一种新的思路,并且取代基为进一步功能化提供反应位点,有利于拓展微孔有机聚合物的应用范围。

3 基于二氮杂萘酮结构的自具微孔膜材料的制备及气体分离性能

自具微孔聚合物(Polymers of Intrinsic Microporosity, PIMs)是一类线形可溶的微孔有机聚合物材料,其内部的孔结构主要来源于刚性和扭转结构对于分子链紧密堆砌的有效阻止。其可溶性和微孔结构的特点,赋予了 PIMs 膜材料兼具优异的气体透过率和气体选择性。Freeman 的理论研究表明,增加聚合物链的刚性可以提高气体分离膜材料的气体选择性,由于 PIM-1 结构中的螺碳和二氧六环连接基团具有一定的柔性,许多刚性比较大的桥双环基团(ethanoanthracene, EA, TB and triptycene)^[22~25]被引

入到双梯形 PIMs 结构中,提高了材料的微孔孔容、自由体积以及气体分离性能^[26]。

基于以上报道并结合二氮杂萘酮结构刚性、扭转、非共平面结构的特点,刘程等^[27]设计了一种新型的四羟基构筑单元 TPHPZ,并利用双芳基亲核取代反应合成了可溶性自具微孔共聚物材料 PHPIMs(见图 6)。将二氮杂萘酮结构从构筑不溶不融的交联有机微孔聚合物材料,拓展到了可溶的线形 PIMs 的合成,体现了该分子结构的设计灵活性。同时,也研究了利用二氮杂萘酮结构本身的刚性特点,降低经典 PIMs 材料中柔性基团的比例,增加材料的刚性,改善气体分离膜材料的气体分离性能。

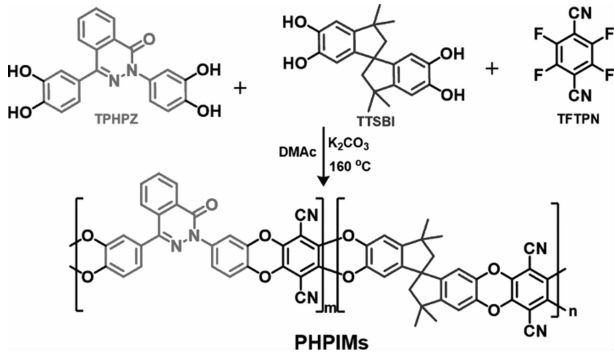


图 6 自具微孔共聚物 PHPIMs 材料的合成

Figure 6 Synthesis of copolymers of intrinsic microporosity PHPIMs

在构筑单元 TPHPZ 的合成上,采用低成本的三氯化铝作为脱甲基化试剂,从而摆脱成本较高、操作繁琐的三溴化硼法,实现了原料制备的简易化和低成本化。采用高温高浓度的亲核取代法,成功制备出一系列线型可溶的共聚物材料,并调控 TPHPZ 在共聚物中的比例,研究二氮杂萘酮结构对于材料气体分离性能的影响。77K 下的 N₂ 吸脱附曲线表明材料具有微孔结构,孔分布曲线也说明材料的孔径主要分布在 2nm 以下的微孔区域。

以氯仿为溶剂,将 PHPIMs 材料铺制成膜以后,表征了膜的气体透过性能。从表 4 可知,膜具有非常高的气体透过率。相比于 PIM-1 膜,共聚物材料 PHPIMs 膜的气体透过率随着 TPHPZ 在聚合物中含量的增加而呈下降趋势,这是由于虽然二氮杂萘酮是刚性、扭曲非共平面结构,但 PIM-1 链结构单元却具有更大的扭转角度,因而 PIM-1 链结构之间的自由体积更大,有利于气体分子的渗透。但是对于膜的理想选择系数而言,由于刚性二氮杂萘酮结构的引入则呈上升的趋势。图 7 为不同气体对 H₂/N₂、O₂/N₂、CO₂/N₂ 和 CO₂/CH₄ 的透过率 P 与选择性 α 相对于 Robeson 曲线的位置。PHPIM061 和 PHPIM041 膜表现出了比较好的气体分离性能,其 CO₂/CH₄ 的分离性能超过了 2008 年的 Robeson 上限,H₂/N₂ 和 O₂/N₂ 的分离性能接近上限。

表 4 聚合物的膜^a 的气体透过率(P)和理想分离系数(α)

Table 4 Gas permeability (P) and ideal selectivity (α) of PIM-1 and PHPIMs membranes

聚合物	BET 比表面积 (m ² /g)	透过率 (Barrer) ^b					理想选择性 (α _{X/Y})			
		H ₂	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂	H ₂ /N ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
PIM-1	891	2038	198	660	304	4935	10.3	3.3	24.8	16.2
PHPIM101	812	1795	185	604	319	4627	9.7	3.2	25.1	14.5
PHPIM081	693	1291	118	417	217	3237	10.9	3.5	27.5	14.9
PHPIM061	749	1777	113	466	142	2718	15.7	4.1	24.1	19.2
PHPIM041	767	1246	71	306	82	1850	17.5	4.3	26.1	22.4
^c PIM-1	—	—	92	370	125	2300	—	4.0	25.0	18.4

a. 测试之前,所有膜样品经过甲醇浸泡并真空干燥后,在干燥器中室温下放置一天;b. 1barrer=10⁻¹⁰ cm³ (STP) cm•cm⁻²•s⁻¹•cmHg⁻¹或 7.5×10⁻¹⁸ m³ (STP) m•m⁻²•s⁻¹•Pa⁻¹;c. Budd 等报道的低温法制备的样品^[28]。

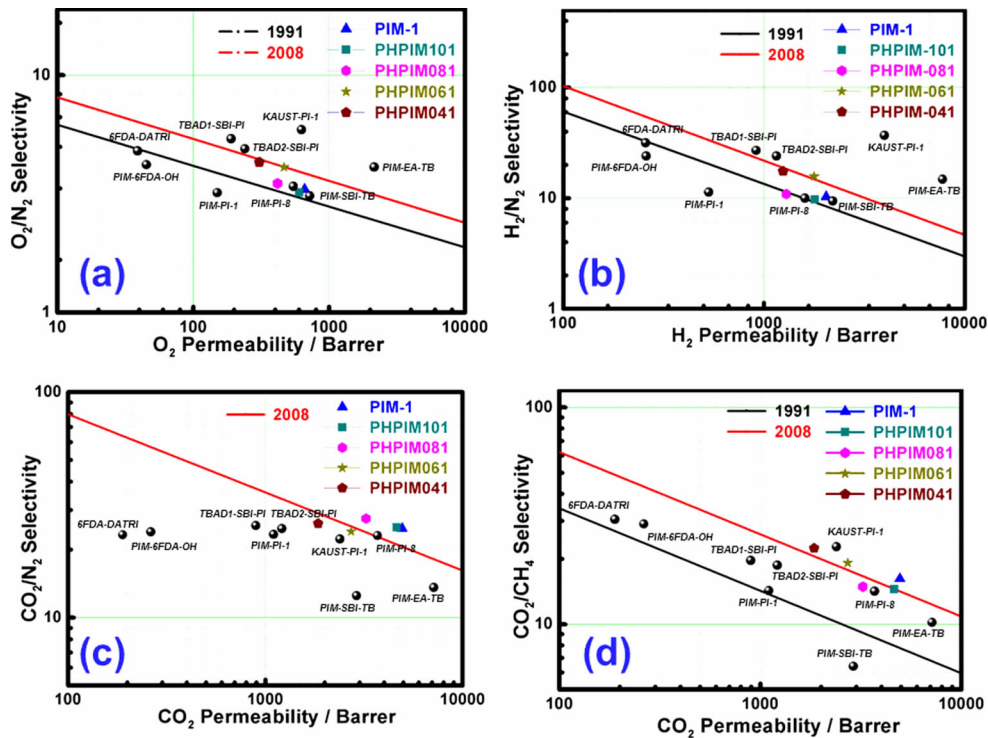


图 7 PIM-1、PHPIMs 和其它聚合物膜的气体透过率(P)与理想选择系数(α)相对于 Robeson 上限的位置
Figure 7 Relationship between gas permeability (P) and gas pair selectivity (α) of PIM-1, PHPIMs and other membranes with Robeson upper bound updated in 2008

4 结论与展望

基于微孔有机聚合物材料对于构筑单元结构的要求,选择刚性、扭转、非共平面的二氮杂萘酮杂环结构作为核心单元,从分子结构设计出发,构筑具有优异吸附分离性能的微孔有机聚合物材料,既包括交联的粉末微孔材料,也包括可溶性的线形自具微孔聚合物膜材料。系统地研究了构筑单元的结构变化对材料孔隙结构和吸附分离性能的影响,通过柔性键邻位的位阻效应,实现了微孔聚合物的有效构筑,既拓展了低成本构筑微孔有机聚合物的结构设计,为构筑单元的结构设计提供了新的思路,也为微孔聚合物的功能化提供潜在活性位点。

尽管人们在二氮杂萘酮结构微孔聚合物方面开展了探索性研究,取得了一定的进展,但还有许多问题和领域值得继续深入研究:(1)采用相对比较温和的制备方法构筑骨架完整保持的 MOPs,有利于进一步揭示二氮杂萘酮结构对 MOPs 的孔结构参数调控及结构与性能关系的影响规律,对其规模化制备和应用也有着非常重要的意义;(2)对含取代基微孔聚合物进行化学后修饰,引入有利于提高材料骨架与 CO_2 分子相互作用的功能性基团,如氨基、硝基、羧基以及磺酸基等,在实现提高性能的同时,可以实现对材料的孔隙结构的调控,还可以进一步拓展和开发材料的应用范围;(3)结合材料其芳杂环结构以及高比表面积的特点,其对有机蒸汽(VOC)、金属离子、有机染料以及放射性碘的吸附和分离性能,同样值得深入的研究。

参考文献:

- [1] Lastoskie C. Science, 2010, 330: 595~596.
- [2] Wang W J, Zhouab M, Yuan D Q. J Mater Chem A, 2017, 5: 1334~1347.
- [3] Das S, Heasman P, Ben T, Qiu S L. Chem Rev, 2017, 117: 1515~1563.

- [4] Yu L, Falco C, Weber J, Howe J Y, Titirici M M. *Langmuir*, 2012, 28: 12373~12383.
- [5] Ma H, Chen J J, Tan L, Bu J H, Zhu Y, Tan B E, Zhang C. *ACS Macro Lett*, 2016, 5: 1039~1043.
- [6] Li G, Zhang B, Wang Z. *Macromolecules*, 2016, 49: 2575~2581.
- [7] Kundu S K, Bhaumik A. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2016, 4: 3697~3703.
- [8] Kuhn P, Antonietti M, Thomas A. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 3450~3453.
- [9] Yu G P, Liu C, Li X P, Wang J Y, Jian X G, Pan C Y. *Polym Chem*, 2012, 3: 1024~1032.
- [10] Yuan K Y, Liu C, Han J H, Yu G P, Wang J Y, Duan H M, Wang Z G, Jian X G. *RSC Adv*, 2016, 6: 12009~12020.
- [11] Thomas A. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 8328~8344.
- [12] Cooper A I. *Adv Mater*, 2009, 21: 1291~1295.
- [13] Jackson K T, Rabbani M G, Reich T E, Elkaderi H M. *Polym Chem*, 2011, 2: 2775~2777.
- [14] Reich T E, Behera S, Jackson K T, Puru J, Elkaderi H M. *J Mater Chem*, 2012, 22: 13524~13528.
- [15] Katsoulidis A P, Kanatzidis M G. *Chem Mater*, 2011, 23: 1818~1824.
- [16] Wei Y, Chen W, Zhao X, Ding S Y, Han S, Chen L. *Polym Chem*, 2016, 7: 3983~3988.
- [17] Gu C, Bao Y, Huang W, Liu D Y, Yang R Q. *Macromol Chem Phys*, 2016, 217: 748~756.
- [18] Lu W, Yuan D, Zhao D, Christin I S, Oliver P, Brase T, Guenther J, Blumel J, Krishna R, Li Z, Zhou H C. *Chem Mater*, 2010, 22: 5964~5972.
- [19] Zhu Y, Long H, Zhang W. *Chem Mater*, 2013, 25: 1630~1635.
- [20] Jiang J X, Trewin A, Su F B, Wood C D, Niu H J, Jones J T A, Khimyak Y Z, Cooper A I. *Macromolecules*, 2009, 42: 2658~2666.
- [21] Yuan K, Liu C, Zong L. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 13201~13212.
- [22] Carta M, Malpass-Evans R, Croad M. *Science*, 2013, 339: 303~307.
- [23] Ghanem B S, Hashem M, Harris K D M. *Macromolecules*, 2010, 43: 5287~5294.
- [24] Swaidan R, Al-Saeedi M, Ghanem B, Litwiller E, Pinnau I. *Macromolecules*, 2014, 47: 5104~5114.
- [25] Ghanem B S, Swaidan R, Litwiller E, Pinnau I. *Adv Mater*, 2014, 26: 3688~3692.
- [26] Wang Z G, Liu X, Wang D. *Polym Chem*, 2014, 5: 2793~2800.
- [27] Yuan K Y, Liu C, Zhang S H, Jiang L M, Yu G P, Liu C D, Jian X G. *J Membr Sci*, 2017, 541: 403~412.
- [28] Budd P M, Msayib K J, Tattershall C E, Ghanem B S, Reynolds K J, Mckeown N B, Fritsch D. *J Membr Sci*, 2005, 251: 263~269.

The Research Process of Phthalazinone-based Microporous Organic Polymers

LIU Cheng^{1,2*}, YUAN Kuan-yu¹, WANG Jin-yan^{1,2}, JIAN Xi-gao^{1,2}

(1. *Liaoning Province Key Laboratory of Polymer Materials and Engineers, Dalian 116024, China;*

2. *Liaoning Province High Performance Resin Engineering Technology Research Center, Dalian 116024, China*)

Abstract: Microporous organic polymers (MOPs) with high specific surface areas, low skeletal density, various structures, and porosity and functional flexibility for rational design exhibit excellent application potential in CO₂ adsorption and separation field, becoming one of the research focuses of porous materials. Phthalazinone and its derivatives have asymmetric, aromatic and heterocyclic structures with rigid and twisted characteristics, which will promote the formation of the porous by prohibiting the close packing of the polymer chains and thus providing freedom volumes. This paper reviews the research process of the design, preparation and gas adsorption and separation of the covalent triazine frameworks and polymers of intrinsic microporosity using the phthalazinone moiety as the core. The results indicate that a series MOPs can be successfully constructed by the phthalazinone structure with relatively high specific surface areas and the heterocycle may increase the affinity between the polymer skeletons and CO₂ molecule with the improvement of the adsorption and separation properties at lower pressure. Meanwhile, the flexible structure design and easy monomer synthetic methods will reduce the preparation cost of such material, exhibiting very good potential application prospect.

Key words: Microporous organic polymers; Phthalazinone; Covalent triazine frameworks; Gas adsorption and separation