

聚合物孔材料的合成与应用

李海青, 闫卫东*

(河北工业大学化工学院高分子科学与工程研究所, 天津 300130)

摘要:近年来,有关聚合物孔材料的合成及应用研究日趋活跃,已成为现代材料学研究领域的一大热点。本文分别对微孔、介孔和大孔聚合物孔材料的主要合成方法,如胶态晶体模板法、Track-etch 膜模板法、悬浮聚合法和超临界快速降压法等方法,以及聚合物孔材料在传感器材料的合成、化学分离等领域的应用进展情况进行了综述。

关键词:聚合物孔材料;模板法;孔材料合成;孔材料应用

具有微米或亚微米级孔结构的孔材料,不仅具有较大的比表面积,而且具有特殊的表面性质,如:近表面原子行为(the behavior of near-surface atom)和集体耦合现象的破坏(disrupting of collective coupling phenomena)等,从而在宏观上表现出独特的电学、光学及化学等特性,进而在化学分离、非均相催化和光子带隙(PBG)材料^[1]及传感器^[2,3]等材料的合成及应用方面蕴含着巨大的商业价值,所以关于孔材料本身的合成、加工、表征以及应用研究已在化学材料领域引起了广泛的关注,并取得了长足的发展。

按照国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)的说法^[4],孔材料按孔的尺寸的大小可分为三类:孔径小于 2nm 的称为微孔材料(microporous materials);孔径大于 50nm 的称为大孔材料(macroporous materials);孔径介于 2nm 和 50nm 之间的称为介孔材料(mesoporous materials)。另外孔材料可以为 SiO₂、TiO₂等无机材料,也可以为聚合物材料。与无机孔材料相比聚合物孔材料虽然孔径可控性较差、材料缺陷较大,但其不易吸水,微孔与空气间的表面张力低,从而会使孔结构更加稳定,而且聚合物孔材料很容易通过现有的技术进行表面功能化改性,赋予材料一定的功能特性,从而大大拓展了孔材料在功能材料领域的应用范围。

本文综述了聚合物孔材料的合成及应用方面的研究发展情况。

1 微孔聚合物材料的合成与应用

微孔材料由于纳米效应,可广泛应用于电子、光学和机械器件的制造以及药物转移和生物胶囊等材料的合成^[5]。微孔聚合物材料出现较早,通常为具有纳米孔结构的聚合物滤膜,这种滤膜一般是通过 Track-etch 方法来合成的^[6],该方法用核裂变碎片对聚合物膜表面进行轰击,形成损伤(damage track),然后将这些损伤化学刻蚀成孔,即形成 Track-etch 膜。Track-etch 膜具有均一直径的圆筒状孔,且这些孔自由分布在膜中。

以 Track-etch 膜为模板,可合成微孔聚合物材料^[5],在 Track-etch 膜的表面的一侧覆一层金属膜作为阴极,通过电化学方法使聚合物沿膜的孔壁进行生长(要求聚合物与孔壁具有很好的相容性),通过控制聚合时间,可制得具有不同孔壁厚度的导电聚合物纳米管。另外,利用原位聚合的化学方法直接法将 Track-etch 膜置于单体溶液中引发聚合,也可以得到相同的结果。在上述两种制备微孔材料的过程中都没有去除模板,所以所得到的都是具有一维孔结构的复合材料,孔在材料表面自由分布,孔隙率较低。该方法只适合于制备与孔壁具有较好相容性的聚合物微孔材料,普适性较差。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50273009);

作者简介:李海青(1978—),河北承德人,现为河北工业大学化工学院在读硕士生,目前正在从事三维有序大孔材料及其功能化研究;(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

* 联系人:E-mail: yanwd@hebut.edu.cn

2 聚合物介孔材料的合成及应用

介孔材料的合成和功能化在大分子催化、生物分离和分子电子器件的制备等领域都有着重要的应用,由于其孔径在很大范围内可调,在实际应用中起着微孔材料所不能替代的作用。介孔材料通常是运用表面活性剂自组装形成的超分子模板和窄分布的嵌段共聚物为模板来合成的。但由于单体在聚合过程中,大分子链的增长所产生的应力会破坏表面活性剂的自组装结构,所以传统的表面活性剂超分子模板不适用于制备聚合物介孔材料。为了合成介孔聚合物材料,只能选用具有一定机械强度的足以能克服聚合物链生长所产生的应力的模板。对此,研究者们进行一些有益的探索。如:Göltner 等^[7]用多步过程合成了三维介孔聚合物互穿网络(IPN)。程序如下:(1)首先以双亲性的苯乙烯和环氧乙烷的嵌段共聚物为模板合成具有圆筒状孔结构的 SiO₂ 孔材料;(2)以 SiO₂ 孔材料为模板,并将其置于甲基丙烯酸甲酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯和偶氮二异丁腈反应体系中,引发聚合;(3)最后用 HF 酸溶解掉模板,即得到 IPN 介孔材料。该方法虽然成功地制备了介孔聚合物材料,但过程复杂,可控性差。为此,近年来人们开发了一种用来制备三维高度有序的聚合物孔材料的方法—胶态晶体模板法(colloidal crystal template)。

应用胶态晶体模板法合成有序孔材料途径如图 1 所示,向胶态晶体模板的孔隙中填充各种能固化的液体前驱物(有机单体或聚合物溶液),固化后去模板,即可得到三维有序的孔材料。

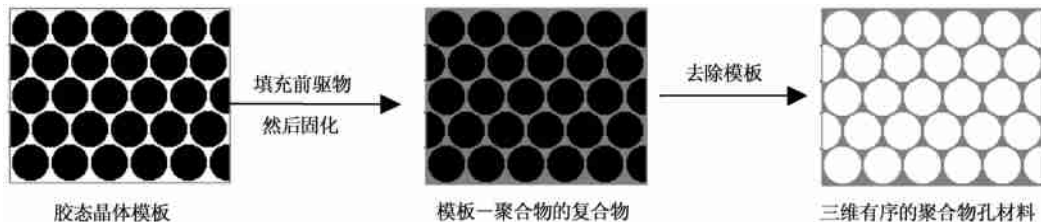


图 1 胶态晶体模板法制备三维有序大孔材料流程图

Figure 1 Schematic of the replication of colloidal crystal structure into three-dimensional ordered porous solids

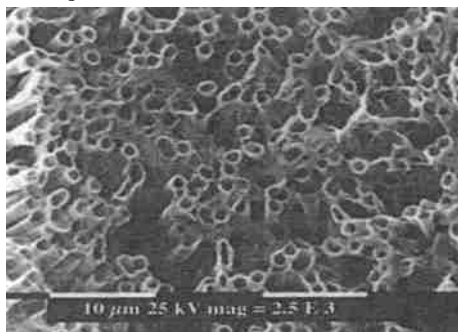


图 2 具有圆筒状孔结构的 PS 膜

Figure 2 SEM image of PS membrane with cylindrical pore

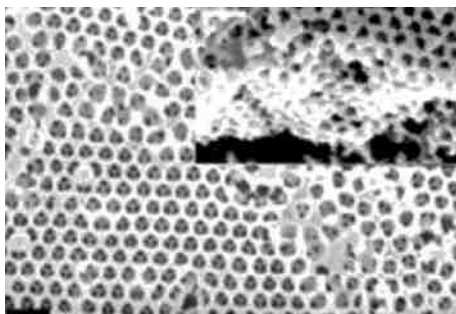


图 3 三维有序的大孔 PDVB 材料, 标尺: 1 μ m

Figure 3 SEM image of 3DOM PDVB, scale: 1 μ m

目前较有代表性的胶态晶体模板是 Stober-Fink-Bohn 法制备得到的 SiO₂ 胶态晶体模板^[8]。该方法将正硅酸乙酯(tetra-ethyl-o-silicate, TEOS)在碱性条件下水解所得到的 SiO₂ 微球通过自然沉降和离心分离等^[9]手段固定成为正六边形或正四边形的紧密堆积结构,形成 SiO₂ 胶态晶体模板。SiO₂ 模板通常需要经过高温烧结使模板微球间融合成颈,这样不但增强了模板的机械强度,而且使所制备的大孔材料的球孔之间相互连通,既方便了物质的传输,同时也为模板的溶液法去除提供了通道。但烧结程度不宜过高,否则会使模板微球间的孔隙过小,阻碍前驱物质的填充^[10]。另外,应用种子乳液法制备得到的聚苯乙烯(PS)胶态晶体模板^[11],使用范围也比较广。该方法用过硫酸钾作为引发剂,十二烷基硫酸钠为表面活性剂,通过乳液聚合得到粒径为几纳米的单分散的聚苯乙烯乳胶粒子,然后将这些微小的乳胶粒子作为种子再经过进一步增长,形成粒径在 50~400nm 范围内可控的乳胶粒,挥发掉溶剂,即可得到 PS 胶态晶体

模板。该模板由于其单分散的液滴具有高形变和易去除的特点,一般情况下,不但无需烧结,而且还克服了无机凝胶在干燥和陈化过程中的断裂和粉碎的不足。对于聚合物模板的去除,一般采用溶剂法、高温烧结法和光降解法等^[12],如:PS 模板通常用四氢呋喃(THF)溶剂或高温灼烧去除,而 SiO₂ 模板一般用氢氟酸(HF)溶液去除。

胶态晶体法程序简单,操作方便,所制备的孔材料在三维空间内高度有序,且孔间相互连通,是现代制备三维有序孔材料的极有前途的方法。1999 年 Johnson 等^[13]以 SiO₂ 胶态晶体为模板,利用聚二乙烯基苯(PDVB)材料较硬,而聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(PEDMA)材料较软的性质,合成了二者混合物的聚合物孔材料,并通过调整两物质的摩尔比实现了孔径在 15~35 nm 范围内的可控。

3 聚合物大孔材料的合成及应用

大孔材料因其具有大尺寸效应,具有许多相对独特的优异性能。目前,已广泛应用于细胞培养^[14]、选择性传输和催化剂载体等领域^[15],尤其是三维有序的大孔材料(three-dimensional ordered macroporous materials, 3DOM)材料,其合成与应用研究已成为现代材料科学领域的一大研究热点。大孔聚合物材料主要采用以下方法制备。

3.1 悬浮聚合法

以珠滴(粒径在 0.1~1.5 mm)形式存在的大孔共聚物网络通常通过悬浮聚合技术制备。首先将单乙烯基单体和二乙烯基单体连同自由基引发剂与惰性稀释剂相混合,然后在搅拌下加入到悬浮聚合体系的连续相中,由于所选惰性稀释剂只能溶于单体混合物,而不溶于悬浮聚合体系的连续相,所以使反应混合物以珠滴的形式分散在连续相中,共聚反应在珠滴内发生。待反应完成后,用良溶剂去除可溶性聚合物,并从聚合物网络中萃取掉溶剂即可得到大孔聚合物网络^[16]。苯乙烯-二乙烯基苯,马来酸酐-苯乙烯-二乙烯基苯等大孔珠滴材料都已被广泛合成。另外应用氯甲基化的复合物和 Friedel-Crafts 催化剂,在均相溶液中,交联线性聚苯乙烯也可制备得到所谓的等径孔(isoporous)或超交联(hypercrosslinked)树脂,其表面积高达 1200 cm²/g,且在溶剂和非溶剂(non-solvent)中都能膨胀^[17,18]。

该材料是有效的分离材料,可广泛用作离子交换树脂及特殊吸附剂的原材料。但该方法制备的大孔聚合物粒子具有较宽的粒径分布,所以不能直接用于色谱分离材料。为此,应用 Vanderhoff 多步种子聚合^[19](Vanderhoff's multistep seeded polymerization)和乌氏活化膨胀与聚合技术(Ugelstad's activated swelling and polymerization techniques)^[20]等改性的悬浮聚合过程来制备得到的单分散的大孔聚合物珠滴。

3.2 大分子结构模板法

将星型聚合物的溶液在湿润的气氛中,在玻璃片上涂膜,挥发掉溶剂,可得到具有等径孔结构的聚合物薄膜。通常认为,在溶液中,星型聚合物包在溶剂液滴的周围,使液滴稳定地自组装为紧密堆叠的六角形阵列,然后挥发溶剂,即形成聚合物孔材料^[21]。应用该方法,Marina 等^[21]合成了蜂窝状聚合物膜,孔径~1 μm,呈单分散六角阵列分布。

孔膜的形成对杂质较敏感,所以星型聚合物体系应保持纯净。研究还发现,星型聚合物分子直径直接影响孔的结构。孔尺寸不仅与聚合物分子量有关,还与星型聚合物的支臂数量和末端基团的性质有关,由此,可以清晰地看出,微米级的结构可以通过分子水平的微小变化进行调控。实验还发现,向星型聚合物溶液中混合适当量的线型聚合物,对孔结构几乎没有影响,但若加入量过大,则孔的结构会被完全破坏。

3.3 超临界流体快速降压法

超临界流体快速降压法又称为“solvent-free”法,出现于上世纪 90 年代,目前已广泛应用于聚合物孔材料的合成上。例如:将超临界 CO₂ 的聚合物饱和溶液,在某温度下恒温迅速降压,由于聚合物溶液过饱和,快速降压会导致晶核的生成,这些晶核持续生长,最终得到具有蜂窝状结构的聚合物孔材料。由于在 CO₂ 存在下,许多聚合物的玻璃化转变温度(T_g)会降低,这就意味着在超临界 CO₂ 流体中的聚合物会在较低的温度下呈液态。于是随着恒定温度条件下压力的降低,CO₂ 量的逐渐减少,聚合物的 T_g 也随之不断

升高,当 T_g 升高到高于设定的温度(发泡温度)时,聚合物呈玻璃态,这时晶核停止生长,从而得到了具有蜂窝状孔结构的聚合物孔材料(如图 4 所示)^[22]。王进等^[23]也用该方法合成了 PS 与热致型液晶聚合物的原位复合孔材料。

超临界流体快速降压法合成的聚合物孔材料不但因为替代了传统的溶剂,节约了生产成本,更有利于环保,而且所合成的孔材料具有较低的表面张力,从而具有很好的润湿性能,极大地方便了孔材料表面功能化设计。

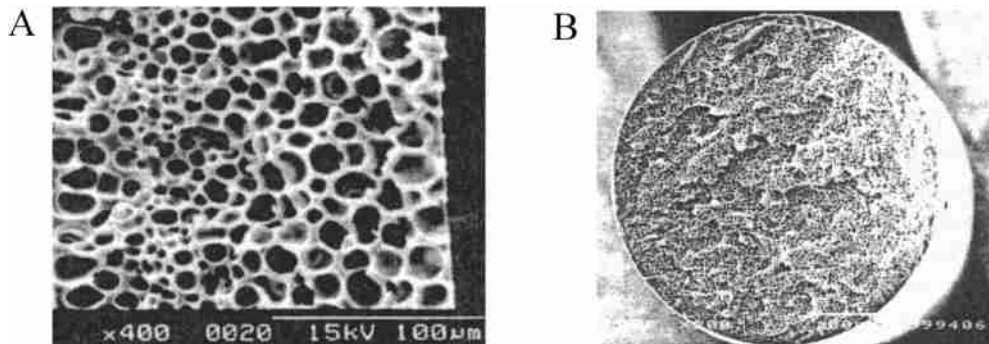


图 4 超临界快速减压法合成的聚合物孔材料

Figure 4 SEM image of porous polymer via solvent-free approach

(A) PS membrane; (B) Polyetherimide fiber

此外,利用 2-乙基己醇酸^[24]和 CO_2 、 N_2 ^[25]等发泡剂也可以制备许多具有韧性高、热稳定性强、导热系数低等优异性能的大孔聚合物材料。

3.4 胶态晶体模板法

胶态晶体模板法合成 3DOM 材料,目前应用最传统也是最普遍的是原位聚合法。该方法是直接利用真空压差作用、超声分散作用和胶态晶体模板微球间形成的纳米尺寸弯液面所造成的毛细管力作用使有机单体自动渗入到模板孔隙中,而后引发单体聚合,去模板,可得到 3DOM 聚合物材料,如:间规聚苯乙烯(sPS)^[26]、聚丙烯腈(PAN)^[27]和聚甲基丙烯酸甲酯^[28]等。该方法也会造成不同程度的填充缺陷,从而导致填充体系的不连续性,造成孔材料的孔径严重收缩(有的高达 30%)和材料性能的不稳定^[29]。

除此之外,通过向胶态晶体模板中填充聚合物溶液,而后挥发掉溶剂,也可实现 3DOM 材料的制备。如:将 1,1-二氟乙烯与三氟乙烯的共聚物的环己酮溶液填充到 SiO_2 模板中,而后在 155~160℃ 条件下蒸发掉溶剂,从而制得 3DOM 铁电聚合物^[30]。该方法不宜应用于导电聚合物的合成上,因为导电聚合物在通常的溶剂中流动性较差,难于直接填充到模板中,为此,Wang 等^[31]应用纳米化学技术合成了导电聚合物。他们以用水润湿的 PS 为模板,用离心/过滤方法先后将苯胺的氯化物的水溶液和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液以相同的离心速度填充到模板的孔隙中,然后引发苯胺的氧化聚合,THF 去除模板后,可得到 3DOM 聚苯胺。该 3DOM 材料最突出的特点是孔径收缩小(~15%),只为溶液-凝胶法的 1/2。这可能是聚苯胺不溶于水,故在溶液中其大分子团聚成纳米粒子,堆叠在模板微球的孔隙中,增大了孔材料的固体体积比的缘故。另外研究还表明,较低的离心速率,较长的离心时间也有利于降低孔径的收缩率。

3DOM 导电聚合物还可以应用电化学沉降法来制备。将模板直接置于电化学电池的电极上,施加电压后,电解质会在电场的作用下在胶态晶体模板的孔隙中逐渐沉积。沉积的方式因填充物质的不同而不同,对聚合物而言,其在模板孔隙中的生长,则依据胶体晶的几何形状而定,具有高度的方向性^[32]。

Bartlett 等^[33]以 PS 胶态晶体为模板,用化学沉积法制备了 3DOM 聚吡啶、聚苯胺等导电材料,不但提高了导电聚合物的导电性,而且还克服了在氧化还原反应过程中的离子流动问题,从而进一步提高了导电聚合物的应用价值。

3.5 3DOM 聚合物材料的应用

3DOM 聚合物材料可应用于化学传感器、光学过滤器或光子颜料等材料的制备。例如,Qian 等^[3]就将 3DOM 材料应用于生物传感器的合成,程序如图 5 所示。在水溶液介质中,将 3DOM 聚苯乙烯膜的表面物

理吸附一层配体 (ligand)-葡萄球菌蛋白质 A(SpA),并用牛血清清蛋白(BSA)填补 SpA 膜在 PS 膜表面上的附着缺陷,以防止其它物质在 PS 膜上粘附而引起干扰;然后将含有分析物的溶液填充到 3DOM 材料的孔隙中,根据分析物如 human IgG (hIgG) 选择性键合在 SpA 膜的特定部位后会 引起孔膜的平均折光指数的变化,通过紫外-可见光透射,可观察到衍射峰位置移动了 3.2nm,可以此来实现对 hIgG 的探测和识别^[3]。Lee 等^[34]以甲基丙烯酸-2-羟乙酯和丙烯酸的嵌段共聚物的有序大孔凝胶为 pH 传感器。该传感器的响应速度很快,且可以通过向孔隙表面引入功能性基团来实现传感器对不同物质的响应。另外,Takeoba 等^[35]还把聚 N-异丙基酰胺孔材料应用于温度传感器。

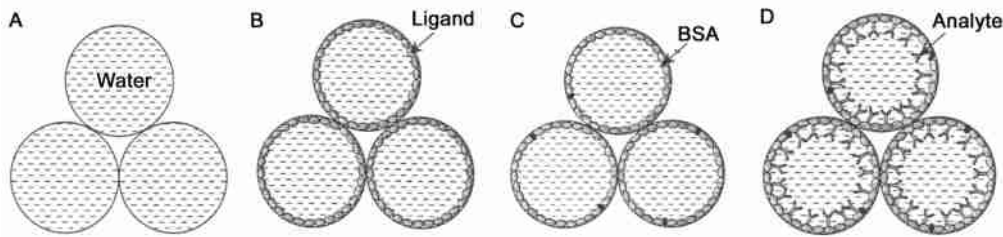


图 5 生物传感器合成示意图

Figure 5 Schematic representation of biosensor fabrication

(A) An aqueous solution is filled in the pores of a 3DOM PS film; (B) The ligand is immobilized in the pores; (C) The places where no ligand immobilized has occurred are blocked with BSA; (D) The analyte binds on the pore surfaces

孔材料表面功能化可以有效地调节孔材料表面性质,改善材料的机械性能和光学性能,是拓展材料应用领域的一种极为有效的手段。Bu 等^[27]用功能化方法将 3DOM 聚丙烯腈(PAN)分别进行水解、氨解,从而合成出一系列以 PAN 衍生物为骨架的大孔材料。这些材料的体积会随着环境化学组分、pH 值、温度等条件的变化而变化,从而在传感器和可控传输等方面有着广泛的应用前景。PAN 经过高温热解,还可制得 3DOM 碳材料。该材料因具有优越的耐热和耐腐蚀性能,因而是在强酸、强碱及高温条件下使用的理想材料。

以三维有序的聚合物孔材料为模板,还可以制备另一种胶态晶体模板和有趣的中空微球^[36]。该途径包括两个步骤:用胶态晶体模板法合成三维有序的聚合物孔材料,然后以此孔材料为模板,向其孔隙中填充不同的前驱物,根据前驱物与孔壁的粘附性与否可以分别制备得到各种各样的高度单分散的胶态晶体材料和中空胶态晶体材料。此方法不仅为制备更多的胶态晶体模板提供了一条有效的途径,而且还通过该方法制备了具有均相壳体的中空微球,这些微球在可控释放胶囊、药物转移、人造细胞等领域有着广泛的应用前景。Yi 等^[37]就以聚二乙苯大孔材料为模板,合成了 TiO₂大孔材料。

4 结语

聚合物孔材料的合成及应用研究目前已经取得了一系列的重要成果,但是三维有序的聚合物孔材料作为孔材料研究领域的热点问题,目前还存在着其本身的结构缺陷以及可控性不理想等问题,这仍是制约实现其潜在应用价值的主要因素。为此,一方面,需要探索新的模板的合成方法。目前合成三维有序的聚合物孔材料所用的模板较为有限(主要为 PS、SiO₂胶态晶体模板),新模板若能较容易的去除,或具有特殊的功能表面都有可能对孔材料的表面和结构产生一定的积极影响。新的模板填充工艺的开发,也为进一步减小填充缺陷和去模板后的孔径的收缩率提供了可能。另一方面,在孔材料表面引入功能性基团,以赋予材料多种多样的功能特性,从而进一步拓展三维有序的聚合物孔材料的使用领域。目前,这方面的研究还并不广泛,因此,孔材料表面的功能化也是三维有序的聚合物孔材料在将来面向应用的发展过程中的主要研究方向之一。此外,研究三维有序的聚合物孔材料的结构与性能之间的关系,如:孔径、孔壁厚度对孔材料机械性能、光学性能的影响规律等,都为研究者们提供了广阔的研究空间。

参考文献:

- [1] Ozaki M, Shimoda Y, Kasano M, et al. *Adv Mater*, 2002, 14 (7): 514.
- [2] Takeoka Y, Watanabe M. *Langmuir*, 2002, 18: 5977.
- [3] Qian W P, Gu Z Z, Fujishima A, et al. *Langmuir*, 2002, 18 (11): 4526.
- [4] Barton T J, Bull L M, Klemperer W G, et al. *Chem Mater*, 1999, 11: 2633.
- [5] Martin C R. *Science*, 1994, 266: 1961.
- [6] Fleischer R L, Price P B, Walker R M. *Nuclear Tracks in Solids* (Univ. of California Press, Berkeley, CA, 1975).
- [7] Cöltner C G, Weißenberger M C. *Acta Polym*, 1998, 49: 704.
- [8] Stober W, Fink A, Bohn E. *J Colloid Interface Sci*, 1968, 26: 62.
- [9] Wijndhoven J E G J, Vos W L. *Science*, 1998, 281: 802.
- [10] Guo Y H, Yang Y, Hu C W, et al. *J Mater Chem*, 2002, 12: 3046.
- [11] 郝凌云, 周勇, 江万权, 等. *高等化学学报*, 2001, 22 (11): 1945.
- [12] Stein A, Schroden R C. *Current Opin Solid Mater Sci*, 2001, 5: 553.
- [13] Johnson S A, Ollivier P J, Mallouk T E. *Science*, 1999, 283: 963.
- [14] Nishikawa T, Arai K, Hayashi J, et al. *Int J Nanosci*, 2002, 1 (5~6): 6415.
- [15] Tanev P T, Chibwe M, Pinnavaia T J. *Nature (London)*, 1994, 368: 321.
- [16] Kay O. *Prog Polym Sci*, 2000, 25: 711.
- [17] Pavankov V A, Tsyurupa M P. *React Polym*, 1990, 13: 27.
- [18] Pavankov V A, Tsyurupa M P. *Pure Appl Chem*, 1989, 61: 1881.
- [19] Bradfoed E B, Vanderhoff J W. *J Appl Phys*, 1955, 26: 684.
- [20] Ugelstad J, Kaggeru K H, Hansen F K, et al. *Makromol Chem*, 1979, 180: 737.
- [21] Stenzel-Rosenbaum M H, Davis T P, Fane A G, et al. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2001, 40 (18): 3428.
- [22] Cooper A I. *Adv Mater*, 2003, 15 (23): 1049.
- [23] 王进, 程兴国, 袁明君, 等. *高分子学报*, 2001, 4: 541.
- [24] Nyhus A K, Hagen S, Berge A. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1999, 37: 3973.
- [25] Kumar V. *Cell Polym*, 1993, 12 (3): 207.
- [26] 闫卫东, 李丹, 容建华, 等. *高等学校化学学报*, 2002, 23 (2): 330.
- [27] Bu H T, Rong J H, Yang Z Z. *Macromol Rapid Commun*, 2002, 23: 460.
- [28] Jiang P, Hwang K S, Mittleman D M, et al. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 11630.
- [29] Bartlett P N, Duinford T, Ghanem M A. *J Mater Chem*, 2002, 12: 3130.
- [30] Stein A, Schroden R C. *Current Opin Solid Mater Sci*, 2001, 5: 553.
- [31] Wang D, Caruso F. *Adv Mater*, 2001, 13 (5): 350.
- [32] Cassagneau T, Caruso F. *Adv Mater*, 2002, 14 (1): 34.
- [33] Bartlett P N, Birkin P R, Ghanem M A, et al. *J Mater Chem*, 2001, 11: 849.
- [34] Lee Y, Braun P V. *Adv Mater*, 2003, 15 (7~8): 563.
- [35] Takeoka Y, Watanabe M. *Langmuir*, 2002, 18: 5977.
- [36] Jiang P, Bertone J F, Colvin V L. *Science*, 2001, 291 (19): 453.
- [37] Yi D K, Kim D. *Nano Lett*, 2003, 3 (2): 207.

The Synthesis and Application of Porous Polymer

LI Hai-qing, YAN Wei-dong*

(*Institute of Polymer Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China*)

Abstract: This paper introduced the synthesis and application of microporous polymer, mesoporous polymer, and macroporous polymer. A wide range of porous polymer synthesis techniques were summarized, including colloidal crystal templates, track-etch membrane templates, suspension polymerization, as well as supercritical fluid. The potential uses of porous polymer in the field of surface functionalization and sensing were also reviewed.

Key words: Porous polymer; Template method; Preparation; Application

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>