

气息图案法制备规整多孔薄膜的研究进展

马恒宇, 谢富丞, 田野, 王晓琳*

(清华大学化学工程系化学工程联合国家重点实验室, 北京 100084)

摘要: 气息图案法是一种制备规整多孔薄膜的新方法, 该方法在高湿度环境下进行, 并使用高挥发、非水溶性的溶剂。通过溶剂快速挥发所引起的暂时低温, 诱使水蒸气在溶液表面凝结成规整水滴阵列, 从而引导溶质围绕阵列自发形成规整多孔薄膜, 全过程廉价、便捷。为促进该方法广泛而深入的研究, 本文针对其近年来的研究现状, 尤其是面向实用的特点, 着重从其结构形成机理研究、薄膜材质寻找、薄膜结构与性能控制、薄膜应用性实验四个方面对其研究进展进行综述。

关键词: 气息图案法; 高湿度; 规整多孔薄膜

气息图案(Breath Figure, BF)现象是指水蒸气在低温表面凝结成单分散小水珠并以蜂窝状阵列紧密堆积规整排列的现象, 于 1911 年由 Rayleigh 等^[1]报道。这种由规整排列的单分散水滴组成的 BF 图样能够稳定存在一段时间, 但最终会因水滴的相互聚并而消失。因此在 BF 现象发现后的相当长的时期, 研究者无法将其图样长时间固定下来。直至 1994 年, Francois 等^[2]发现, 于高湿度下将聚苯乙烯-聚对苯撑(PS-PPP)嵌段共聚物的二硫化碳溶液铺展在玻璃片上并挥发数分钟后, 可得到如图 1 所示的表面孔呈蜂窝状规整排列的聚合物薄膜。该结构中的孔排列形式即为 BF 图样, 其形成也与 BF 现象有关: 由于溶剂快速挥发, 聚合物溶液表面温度降至 0℃ 以下^[3], 诱使高湿度氛围中的水蒸气在该表面冷凝, 发生 BF 现象。当水滴的 BF 图样形成后, 聚合物围绕规整排列的水滴自组织, 形成规整多孔结构并阻止水滴间的聚并, 随着溶剂和水滴相继挥发完毕, 最终形成规整多孔薄膜(Ordered Porous Film, OPF)。

利用上述方法, 可将大量形貌、性质各异的聚合物^[4~7]制备成 OPF。该方法的原理基于 BF 现象, 故将其命名为 BF 法。BF 法有两个必要条件, 一是所处环境必须具有足够高的湿度, 以保证水滴的凝结; 二是所用溶剂具有高挥发性且不与水互溶, 以促成溶液表面的低温并防止水滴因溶解而消失。在满足上述必要条件的前提下, 通过对温湿度、聚合物分子量、溶剂等的调节, 就可以方便地实现对所制 OPF 孔径的控制, 制得孔径范围从 50nm 到 20μm^[8]的 OPF。相对于使用固体模板制 OPF, 制备过程的可控性是 BF 法的一大优势, 同时 BF 法还具有无需人为移除模板, 从而避免损坏规整结构的优点。而相对于光刻法, BF 法则具有明显的成本优势。

BF 法集原理的复杂性与操作的简便可控性于一身, 其产品还具有广阔的应用前景^[8], 因此极具研究价值, 其早期研究主要集中在探讨成孔机理、寻找薄膜材质以及分析影响因素等方面, 国内已有综述^[9,10]对其进行了详细的报道。

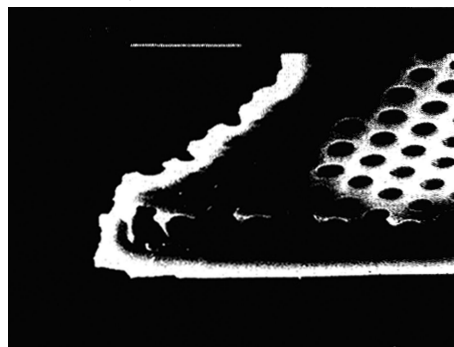


图 1 PS-PPP 嵌段共聚物 OPF 的扫描电镜(Scanning Electron Microscope, SEM)照片, 标尺为 20μm^[2]

Figure 1 SEM photograph of OPF made of PS-PPP copolymer, the scale bar is 20μm^[2]

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(No. 2009CB623404), 国家高技术研究发展计划资助项目(863 计划)(No. 2009AA062901), 北京市自然科学基金重大项目(No. 2100001);

作者简介: 马恒宇(1984 年—), 男, 博士生, 从事微孔膜制备领域研究;

* 通讯联系人: E-mail: xl-wang@tsinghua.edu.cn.

近年来,BF 法的研究多着眼于实现所制 OPF 的应用化。从十纳米级的光电、传感器,百纳米级的反蛋白石光子晶体结构,到微米级的细胞培养基板、超疏水表面,不同孔径的 OPF 均具有诱人的应用前景^[8]。围绕这一目标,研究者在 BF 法的结构形成机理研究、薄膜材质寻找、薄膜结构与性能控制、薄膜应用性实验等方面取得大量进展。针对近年来 BF 法研究的热点和进展,本文就以上四个方面的研究现状进行综述,并对 BF 法的研究趋势进行探讨。

1 结构形成机理研究

BF 法所制 OPF 的孔径及孔排布方式,对其应用价值具有重要影响。为有效地控制其孔径及孔排布方式,必须首先明确其结构形成机理。

近年来,BF 法的机理研究呈现出以热力学分析为手段,以水滴的成核与排列为关注点,以解析成孔过程、孔排布现象为目的的特点。在理论完善上探究了水滴成核的细节过程,在实践指导上尝试解释了孔排布的维度现象和缺陷现象。

关于水滴的成核过程,主要有界面成核和均相成核两种观点。界面成核观点^[11]认为水滴直接在铸膜液-空气界面成核,而均相成核观点^[12~13]认为水滴在空气相中成核后再沉降至铸膜液表面。如图 2 所示,Nepomnyashchy 等^[14]分析了水滴在铸膜液-空气界面的受力情况,通过计算均相、界面两种成核过程的吉布斯自由能变之差,得出体系经界面成核过程后吉布斯自由能降低较多的结论,从而有力地支持了界面成核观点。

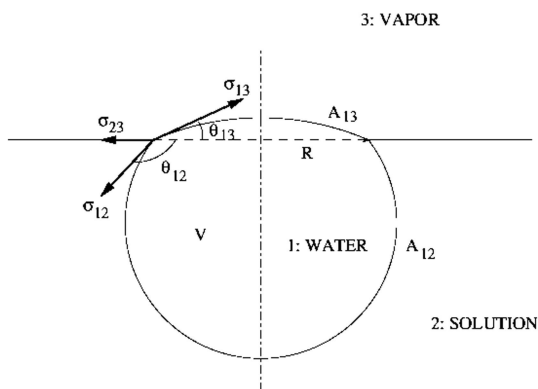


图 2 界面成核水滴的界面张力情况^[14]

Figure 2 Interfacial tension of the water droplet formed by interfacial nucleation^[14]

BF 法中,水滴的成核与生长过程决定了 OPF 孔的直径与密度,而孔的维度与规整性等排布方式则主要由水滴的排列过程所决定。

OPF 按孔分布维度分为平面规整排列的二维 OPF 和空间规整排列的三维 OPF。OPF 的维度影响了其空间结构以及强度、通透性,对其在光子晶体以及分离膜等领域的应用价值有重要影响。Bolognesi 等^[15]通过计算体系自由能最小时水滴球心与气液界面的距离 z ,来研究 OPF 的维度问题。薄膜在 $z < -1$ 时无孔,在 $-1 < z < 1$ 时为单层孔,在 $z > 1$ 时为多层孔。而 z 值由溶液-空气、溶液-水的界面张力决定,因此在 BF 法中,界面张力对所制 OPF 的维度有很大影响。使用相同组成的 PS-CS₂ 铸膜液,在 20℃ 和 40℃ 下,以 BF 法制备 OPF。由于界面张力的不同,分别得到如图 2b 和图 2c 所示的二维、三维结构,与理论预测相吻合。

缺陷问题极大地影响了 BF 法所制 OPF 的规整性,为抑制缺陷,需研究其形成机理。缺陷的形成与水滴的排列过程有关,Xu 等^[16]从水滴排列的“小岛”理论出发,对如图 4 所示带状缺陷的形成机理做出了解释。“小岛”理论由 Pitois 等^[17]提出,该理论认为,水滴冷凝到溶液表面后,首先排列成一系列独立而具有规则结构的“小岛”;随后,这些小岛受 Marangoni 对流影响而相互紧密排列^[18~20]。Xu 等^[16]则进一步指出,带状缺陷是由于小岛在排列过程中相互碰撞挤压而形成。

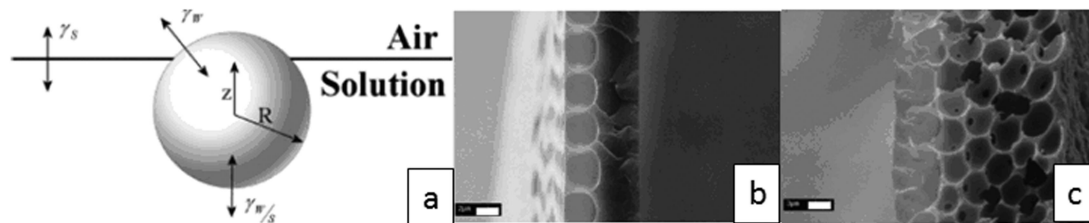


图 3 OPF 维度机理及实验验证

(a) z 值的定义及水滴受力示意图; (b) PS-CS₂ 铸膜液在 20℃ 下所制薄膜断面 SEM 照片, 标尺为 2 μm;

(c) PS-CS₂ 铸膜液在 40℃ 下所制薄膜断面 SEM 照片, 标尺为 2 μm^[15]

Figure 3 Dimension mechanism of OPF and the experimental verification

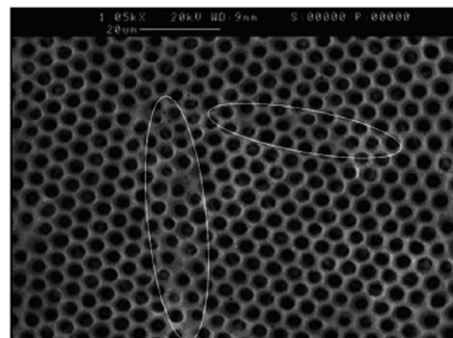
(a) The definition of z values and the force diagram of a droplet; (b) SEM photograph of the cross section of OPF produced by PS-CS₂ at 20℃, the scale bar is 2 μm; (c) SEM photograph of the cross section of OPF produced by PS-CS₂ at 40℃, the scale bar is 2 μm^[15]

2 薄膜材质寻找

BF 法薄膜材质的寻找经历了从 PS 嵌段共聚物及含极性端基的 PS^[21,22], 到大量其它类型的聚合物^[23~26]的历程, 之前的中文综述^[9,10]将当时已成功用于 BF 法的聚合物按构型进行了详细的归类总结。本综述则重点关注于近年来 BF 法选材面向实用化、功能化, 以及选材范围扩大到无机材质领域的特点。

为满足应用需求, 近年来研究者将大量具有优异性能的聚合物材质用于 BF 法研究, 并成功制得 OPF。例如, 具有良好生物相容性的聚乳酸(PLA)及其嵌段共聚物^[27]等, 具有良好机械性能的聚砜(PSf)^[28]、聚苯醚(PPO)^[29]、聚二甲基硅氧烷(PDMS)^[30]等, 具有耐溶剂、耐高温特性的氟化聚酰亚胺^[31]、酚酞基聚芳醚酮(PEK-C)^[32]等。以该选材思路制备的 OPF 具备了原材料的优异性能, 应用潜力得到了提升。Zhang 等^[33]以 BF 法制备了聚芳醚砜酮(PPEsk) OPF, 该薄膜的孔结构在 260℃ 下仍保存完好, 有在较高温下作催化剂载体的潜力。

同时, 无机材质的 OPF 也成功地由 BF 法制得, 其化学性质稳定且极耐高温, 在催化、微反应器^[34,35]等领域有望得到广泛的应用。BF 法制无机 OPF 的途径主要有两条, 一是以表面活性剂包埋的无机纳米颗粒为溶质配成铸膜液^[34,36~38]; 二是在聚合物铸膜液中掺入无机前驱体或将无机物附着到聚合物 OPF 上, 制得有机/无机杂化 OPF, 再去除有机成分^[39~41]。Tang 等^[38]使用含亲水端基和疏水烷烃链的表面活性剂包埋络合金属纳米颗粒 $[\text{Mn}_2\text{Bi}_2\text{W}_{20}]^{10-}$, 再以其为溶质, 通过 BF 法制成 OPF。Zhao 等^[39]对 BF 法所制四异丙氧基合钛/PS 杂化 OPF 进行煅烧后, 得到二氧化钛 OPF。Yabu 等^[40]在 BF 法所制 PS OPF 上催化镀银后, 再对其进行煅烧, 得到银 OPF。Ejima 等^[41]将 BF 法所制超支化聚亚苯基乙烯撑 OPF 置于在氮气环境下, 升温至 600℃, 得到碳 OPF。

图 4 带状缺陷的 SEM 照片^[16]Figure 4 SEM photograph of the strip defects^[16]

3 薄膜结构与性能控制

为扩大 BF 法所制 OPF 的应用范围, 除了适当的选材以外, 还需对其结构与性能进行有效地控制。近年来, 该方面的研究取得长足进步, 主要表现为三点: 一是对 BF 法影响因素的研究更加全面, 除传统研究关注的影响因素——铸膜液浓度、环境湿度与溶剂性质^[42]外, 进一步研究了基板材质和铸膜液厚度的影响; 二是控制对象从孔径控制扩大到了孔形貌控制, 从而采取了吹扫拉伸、放置栅栏、粘黏剥离等手

段;三是从物理结构的控制扩大到了化学性质的改良。

3.1 新影响因素研究

通过调控基板材质的亲水性,可以控制 OPF 的规整性、通透性等。Cheng 等^[43]分别以云母、玻璃、石英、硅晶片等为基板,发现云母片上所制薄膜的孔结构最为规整,以下依次为玻璃、石英与硅片。这与基板亲水性下降的顺序一致。亲水性越高的基板,比表面能越高,越有利于铸膜液的铺展和水的吸附,所得薄膜的孔结构越规整。

铸膜液厚度对 OPF 的结构有重要影响。Park 等^[44]使用旋涂技术,当转速变快时,铸膜液厚度变薄,使得溶剂挥发变快、冷凝的水滴数变多,导致孔数变多、孔间距变小。为消除因铸膜液厚度不均而造成的 OPF 孔结构差异,Yabu 等^[45]将刮膜刀片垂直固定于基板上方 $100\mu\text{m}$ 处,滴加 50mL 铸膜液于基板上后,使用电脑牵引系统,以 2mm/s 匀速牵引基板而刮膜,同时以 10 L/min 的气速向铸膜液表面吹送相对湿度为 60% 的潮湿空气,从而制得厚度精确可控、孔径相对一致的 OPF。

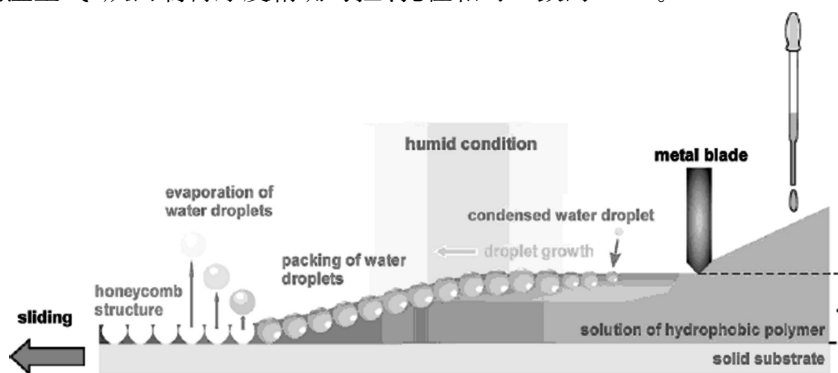


图5 使用电脑牵引系统精确控制 OPF 厚度示意图^[45]

Figure 5 Schematic diagram of the control of OPF's thickness by computer pulling system^[45]

3.2 孔形貌控制研究

在 BF 法中运用吹扫和拉伸的手段,可使所制 OPF 具有不同形状的表面孔,从而在微小颗粒制备、细胞培养等领域具有更大的应用前景。向铸膜液表面以一定角度和速率吹送气流,水滴在切向力影响下由球形变为椭球形,所形成的孔结构也相应变为椭圆形^[36]。而以不同方式拉伸粘弹性材质 OPF,可获得长方形、正方形、三角形、梯形等多种形状的表面孔^[46]。

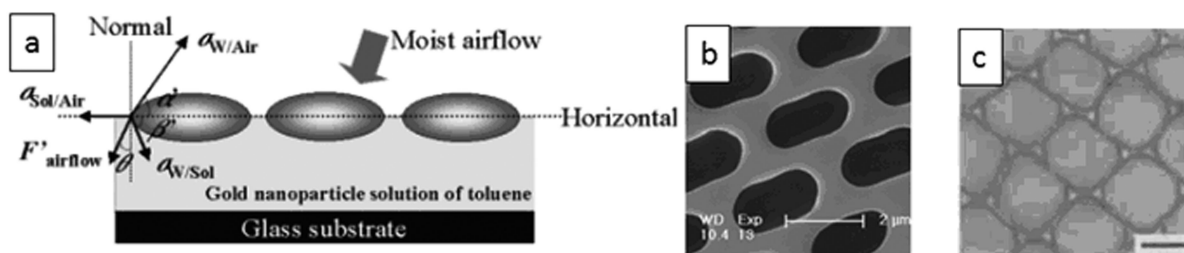


图6 吹扫和拉伸手段机理及表面孔形貌控制效果

(a)吹扫的机理示意图^[36]; (b)吹扫后椭圆形表面孔的 SEM 照片^[36]; (c)拉伸后正方形表面孔的显微镜照片,标尺 $5\mu\text{m}$ ^[46]

Figure 6 Mechanism of sweeping and stretching, and the effect on the surface holes

(a) Schematic diagram of the mechanism of sweeping; (b) SEM photograph of the oval surface holes caused by sweeping;

(c) SEM photograph of the square surface holes caused by stretching, the scale bar is $5\mu\text{m}$ ^[46]

在 BF 法中使用栅栏^[30],可抑制 OPF 的缺陷,并制备分级规整结构。Park^[47]等使用栅栏制得了含若干规整小区域的分级 OPF,各小区域内均未出现明显缺陷。此外,使用不同形状与尺寸的栅栏,还可分别得到相应的图案化小区域。

对 OPF 表面进行粘黏剥离处理可使其获得特殊表面形貌和超疏水性能,在光学、电子工业或自清洁

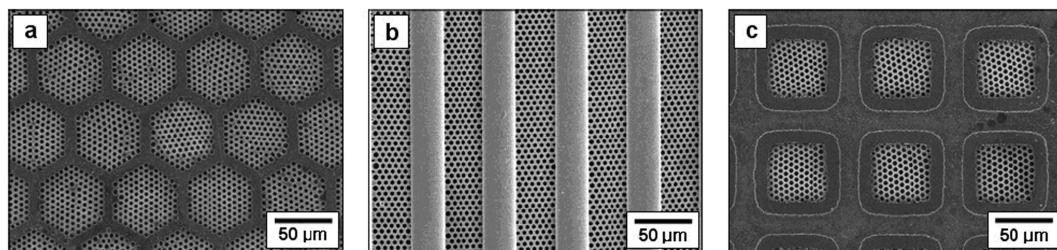


图 7 使用不同形状栅栏制得的呈分级结构的 OPF 的表面 SEM 照片^[47]

(a) 六角形栅栏; (b) 矩形栅栏; (c) 正方形栅栏

Figure 7 SEM photograph of the OPF's surface with hierarchical structure by using grids with different shapes^[47]

(a) Hexagon grid; (b) Rectangle grid; (c) Square grid

技术等方面具有应用前景。粘黏剥离的步骤是:将胶带粘贴于 OPF 上表面,撕去胶带,上表面即随之被剥离。Yabu 等^[48]对两亲性嵌段共聚物(含烷基、羧基)/聚碳酸双酚 A 材质 OPF 以不同温度加热后,对其表面进行粘黏剥离处理。发现:当加热温度在 100℃到 120℃之间时,制得规整针状薄膜;当加热温度在 120℃到 180℃之间时,制得规整环状薄膜;当加热温度在 180℃以上时,制得规整凸点状薄膜,如图 8 所示。这是因为,组成 OPF 的两种聚合物在高温下发生相分离,不同温度下两相空间分布各异,导致了粘黏剥离处理后表面形貌的差异。

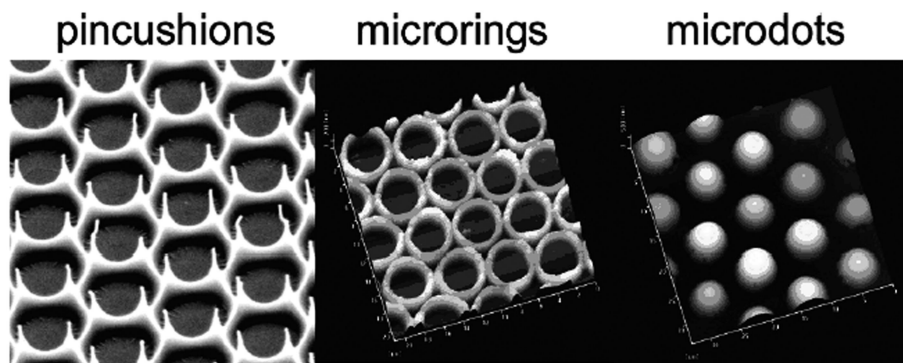


图 8 OPF 在不同温度下加热后,进行粘黏剥离处理所得表面的原子力显微镜(Atomic Force Microscope, AFM)

照片,从左到右依次为针状、环状和凸点状^[48]

Figure 8 AFM photograph of the surface of OPF treated by heating at different temperatures and peeling off,

from left to right: pincushions, microrings and microdots^[48]

3.3 化学改性

对 OPF 进行化学改性可赋予其新的功能,例如生物亲和性、发光性、耐溶剂性等,极大地拓宽了其应用范围。Min 等^[49]使用维生素 H 和链霉二糖胺修饰 OPF,提高了其对大肠杆菌的吸附能力。Kabuto 等^[50]使用辛二胺交联 OPF 表面的马来酸酐基团,使其临界变形温度提高了 150℃,同时还提高了其抗溶剂性和亲水性。Li 等^[51]对聚苯乙烯-聚丙烯酸嵌段共聚物 OPF 进行紫外照射,使其表面发生了交联反应。在保持原有规整结构的同时,其耐热性与抗溶剂性显著提高,且表面由疏水性变为亲水性。

在铸膜液中添加功能性材料也是 OPF 化学改性的重要手段,功能性材料经 BF 过程后迁移至 OPF 表面且呈规整排列,从而产生特殊的效果。Cui 等^[52]使用强吸水性的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为添加剂,使得 OPF 表面形貌具有“岛-孔可逆转换”的特性。如图 9 所示,在 BF 过程中 PVP 与薄膜主体材质 PS 发生相分离而汇集于表面孔内壁,使得孔在高湿度下由于 PVP 吸水而膨胀成岛状,低湿度下则恢复为孔状,从而实现了岛-孔可逆转换。该 OPF 具有环境响应特性,在传感器、控缓释等领域具有应用潜力。

4 薄膜应用性实验

BF 法所制 OPF 由于其表面的高粗糙度,在超疏水表面制备领域有着理想的应用价值^[53];由于其孔

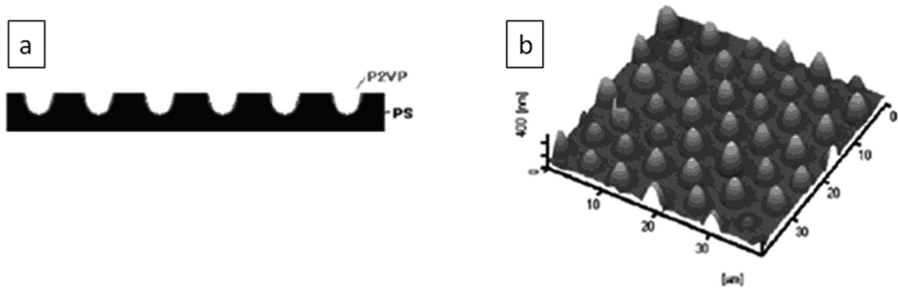


图9 PS/PVP岛-孔可逆转换薄膜

(a) PVP与PS发生相分离而汇集于孔内壁的示意图; (b) PVP吸水形成岛状结构的AFM照片^[52]

Figure 9 OPF with island-cavity reversely convert function produced by PS/PVP

(a) Schematic diagram of PVP separating from PS and concentrating to the inner wall of cavities;

(b) AFM photograph of the island structure caused by the water absorption of PVP^[52]

结构的规整性, 可被用作基板或模板, 以进行纳米材料排列^[54]、细胞培养^[55, 56]、光学器件阵列制备^[57]等; 由于其均一的孔径和高孔隙率, 有望制成高效的分离膜^[58, 59]。

4.1 超疏水表面

超疏水的图案化表面在自洁净表面、防沾雪技术、氧化及传热过程等领域具有广泛的应用价值^[53]。根据Cassie定律, 对于疏水表面, 粗糙度越高, 疏水性越高。利用BF法可以制得高粗糙度的超疏水表面。Yabu等^[53]对BF法所制OPF进行粘黏剥离处理, 得到了如图10b所示的规整针状薄膜, 其表面与水的接触角高达 170° 。

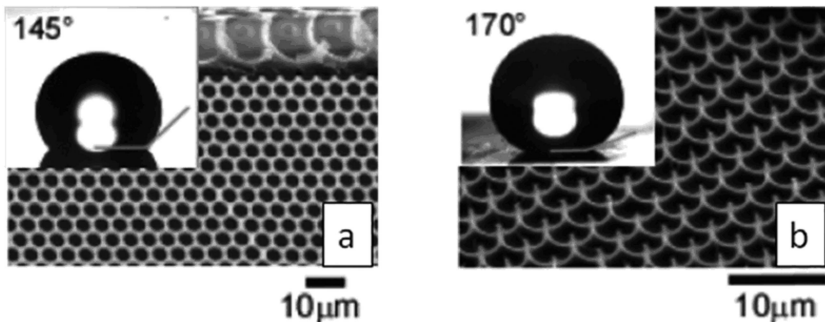


图10 BF法所制薄膜及其接触角

(a) OPF表面SEM照片及其接触角实验结果; (b) 规整针状薄膜表面SEM照片及其接触角实验结果^[53]

Figure 10 Surface morphology of the OPF produced by BF method and the water contact angles of them

(a) Surface SEM photograph and the water contact angle of OPF; (b) Surface SEM photograph and the water contact angle of ordered pin cushion film^[53]

4.2 纳米材料排列基板

BF法所制OPF可用作基板, 以帮助其它材料实现规整排列, 在纳米技术领域有应用价值。Lee等^[54]在铸膜液中加入碳纳米管(CNTs), 使用BF法制得OPF, CNTs附着于孔壁, 呈规整排列。将聚合物支架烧结去除后, 得到了如图11所示的CNTs规整结构。电导率与场发射性质的测量表明, 该结构在纳电子和储能材料领域有应用前景。

4.3 细胞培养基板

选用生物相容性材质, 以BF法制成的OPF为细胞的吸附、分散和繁殖提供了良好的载体。Tanaka等^[56]在PLA材质OPF上培养肝细胞, 发现与平板培养相比, 肝细胞生长形态为球型, 肌纤蛋白分布好, 与生物体中的细胞状态类似。肝细胞在平板和OPF上分别培养72 h后, 后者的生物活性是前者的两倍多。这种有序的多孔基板在组织工程领域具有应用前景。

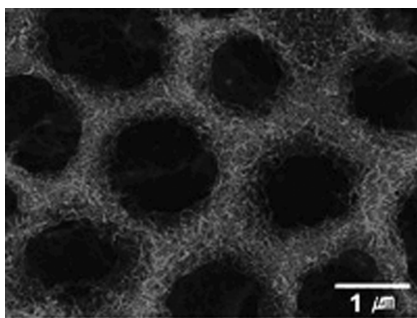


图 11 附着于 BF 法所制 OPF 的 CNTs 规整结构的 SEM 照片^[54]

Figure 11 SEM photograph of the ordered structure of CNTs attached to the OPF produced by BF method^[54]

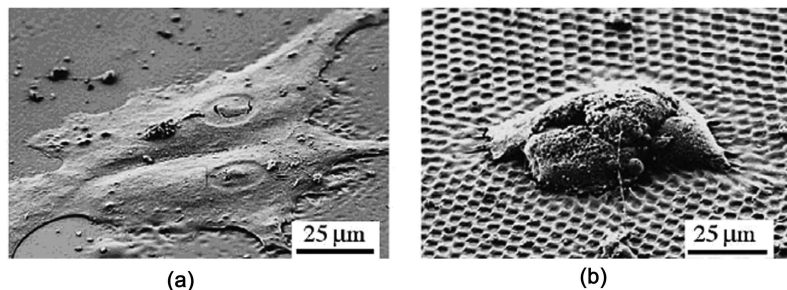


图 12 肝细胞在不同基板上培养后的显微镜照片

(a) 平板; (b) OPF^[56]

Figure 24 Microscopy photographs of hepatocytes grown at different scaffolds

(a) Plat plate; (b) OPF^[56]

4.4 光学器件制备模板

微透镜阵列(Micro Lens Arrays, MLA)在正交方向上对光具有选择性,因而在光通信及显示技术领域有广泛应用。MLA 传统的制备方法步骤多、耗时久,使用 BF 法所制的 OPF 作基板则有望大大提高效率。Chari 等^[57]以其为模板、以 PDMS 为材料,成功制得如图 12 所示的 MLA。该 MLA 规整性高,且具有良好的分光性和透光性。

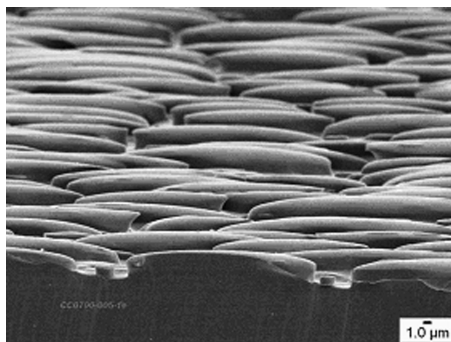


图 13 以 BF 法所制 OPF 为模板制备的 PDMS 材质 MLA^[57]

Figure 13 PDMS MLA produced by using OPF as template^[57]

4.5 分离膜

在分离膜制备领域,BF 法所制 OPF 首先被用于膜蒸馏用膜的制备。膜蒸馏是一种简易高效的分离手段,对所用的膜主要有两方面要求:一是要求膜具有高疏水性,以免水的渗透;二是要求膜具有较大的孔径和较高的孔隙率,以增加通量。OPF 能够同时满足这两个要求,因此在膜蒸馏领域有极大的应用潜力。Gugliuzz 等^[58]以聚醚醚酮(PEEK)为材质,采用 BF 法制备了具有大孔径、高孔隙率和高度孔间连通性的 OPF,并测量了其通量。该膜的通量大于商业膜(如图 13 所示),但其面积和强度还有待提高。

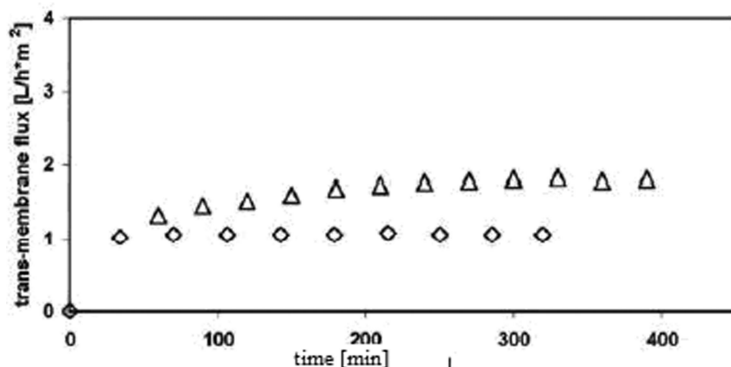


图 14 PEEK OPF 与商品膜蒸馏通量的比较,三角为 OPF 的通量,菱形为商品膜通量^[58]

Figure 14 Trans-membrane flux for PEEK OPF (triangle) and commercial membrane (rhombus)^[58]

OPF 作为其它类型的分离膜的应用研究也已开始进行。Bormashenko 等^[59]发现 BF 法所制聚醚酰亚胺 OPF 的背面(即制备过程中与基板相接触的一面)具有纳米级的孔洞。对其进行渗透性能测试,结果表明,该膜在反渗透、超滤等领域具有应用潜力。

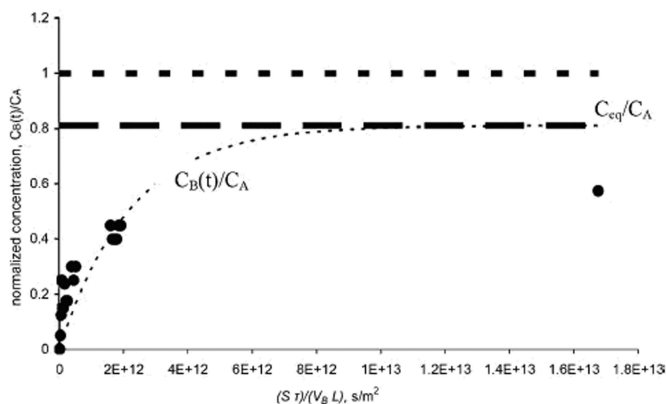


图 15 PEI OPF 渗透性能测试结果^[59]

Figure 15 Result of the test for the permeation of PEI OPF^[59]

此外,BF 法所制 OPF 在微反应器^[40]、光子晶体^[40,60]等领域也具有广泛的应用前景。

5 总结和展望

本文重点针对近年来 BF 法研究注重实用化的特点,综述了其在结构形成机理研究、薄膜材质寻找、薄膜结构与性能控制、薄膜应用性实验四个方面的研究进展。随着 BF 法的结构形成机理尤其是孔排布机理的逐渐明确、大量具有优异性能的材质成功用于 BF 法、薄膜结构与性能控制手段的逐渐成熟和广泛的应用性探索,BF 法已逐步从理论走向应用。

尽管如此,为实现 BF 法所制 OPF 的实用化,在上述四个方面仍需要大量的工作:

(1)机理研究进一步细化,明确 OPF 形成过程各步骤的细节和关键影响因素。在分子尺度,研究 BF 过程中溶质分子在溶液-水-空气相界面的自组装规律,尤其是嵌段共聚物各嵌段的排布规律和添加剂分子的迁移规律,从而为控制 OPF 的表面性能提供理论依据;在单水滴尺度,研究水滴成核、生长与膜孔形成的具体过程,从而为有效控制 OPF 的孔径、孔间距做出理论指导;在多水滴尺度,研究在垂直、平行于铸膜液表面的两个方向上,水滴与铸膜液表面、底面的位置关系,及其随铸膜液对流而排列分布的情况,从而为有效控制 OPF 的维度、抑制其缺陷奠定理论基础;

(2)在聚合物领域寻找更多具备优异性能的传统实用化材质如工程塑料,以及新合成材质如超支化聚合物,以满足不同的应用需求。在选材范围上,除对无机材质领域作更深入的研究外,进一步寻找有机

小分子材质。通过对大量材质研究的分析,总结 BF 法选材的一般性规律;

(3)以标准化的实验体系,系统性地研究 BF 过程中各操作条件对所制 OPF 的孔径、孔形貌及规整性等性能的影响。辅以化学改性措施,首先在实验室级别制成性能可控的 OPF。在此基础上,借助传热、传质等工程思想,设计工艺流程和工业化的制备装置,逐级放大,最终实现其工业化生产;

(4)围绕 OPF 的表面性能、规整性能与通透性能,进一步开展其应用性实验。寻找相关载体,设计制造相关组件,加快其实用化进程。

参考文献:

- [1] Lord Rayleigh. *Nature*, 1911, 86; 416.
- [2] Widawski G, Rawiso B, Francois B. *Nature*, 1994, 369(6479); 387~389.
- [3] Stenzel M H, Kowollik C B, Davis T P. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2006, 44; 2363~2375.
- [4] Jenekhe S A, Chen X L. *Science*, 1999, 283; 372~375.
- [5] Yabu H, Tanaka M, Ijiro K, Shimomura M. *Langmuir*, 2003, 19; 6297~6300.
- [6] Boer B, Stalmach U, Nijland H, Hadzioannou G. *Adv Mater*, 2000, 12(21); 1581~1583.
- [7] Dong W Y, Zhou Y F, Yan D Y, Mai Y Y, He L, Jin C Y. *Langmuir*, 2009, 25; 173~178.
- [8] Bunz U H F. *Adv Mater*, 2006, 18(8); 973~989.
- [9] 田野,施艳芳,曾一鸣,矫庆泽,王晓琳. *膜科学与技术*, 2005, 25(5); 78~84.
- [10] 王赓胤,冒银道,王德艳,胡效亚. *化学进展*, 2008, 20; 105~116.
- [11] Nishikawa T, Nishida J, Ookura R, Nishimura S-I, Wada S, Karino T, Shimomura M. *Mater Sci Eng C*, 1999, 10(1~2); 141~146.
- [12] Gover L V, Bashmakov I A, Kaputski F N, Pientka M, Parisi J. *Macromol Chem Phy*, 2000, 201(18); 2721~2728.
- [13] Gover L V, Bashmakov I A, Kiebooms R, Dyakonov V, Parisi J. *Adv Mater*, 2001, 13(8); 588~590.
- [14] Nepomnyashchy A A, Golovin A A, Tikhomirova A E, Volpert A A. *Physical Review E*, 2006, 74(2); 021605.
- [15] Bolognesi A, Mercogliano C, Yunus S, Civardi M, Comoretto D, Turturro A. *Langmuir*, 2005, 21(8); 3480~3485.
- [16] Xu Y, Zhu B K, Xu Y Y. *Polymer*, 2005, 46(3); 713~717.
- [17] Pitois O, Francois B. *Colloid Polym Sci*, 1999, 277; 574~578.
- [18] Maillard M, Motte L, Ngo A T, Pileni M P. *J Phy Chem B*, 2000, 104(50); 11871~11877.
- [19] Maillard M, Motte L, Pileni M P. *Adv Mater*, 2001, 13(3); 200~204.
- [20] Stowell C, Korgel B A. *Nano Lett*, 2001, 1(11); 595~600.
- [21] Pitois O, Francois B. *Eur phys B*, 1999, 138(2); 225~231.
- [22] Francois B, Pitois O, Francois J. *Adv Mater*, 1995, 7(12); 1041~1044.
- [23] Maruyama N, Karthaus O, Ijiro K, Shimomura M, Koito T, Nishimura S, Sawadaishi T, Nishi N, Tokura S. *Supramol Sci*, 1998, 5(3~4); 331~336.
- [24] Stenzel M H, Davis T P, Fane A G, Chen V. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40(18); 3428~3432.
- [25] Stenzel M H. *Aust J Chem*, 2002, 55(4); 239~243.
- [26] Peng J, Han Y H, Yang Y M, Li B Y. *Polymer*, 2004, 45(2); 447~452.
- [27] Fukuhira Y, Kitazono E, Hayashi T, Kaneko H, Tanaka M, Shimomura M, Sumi Y. *Biomaterials*, 2006, 27(9); 1797~1802.
- [28] Xu Y, Zhu B K, Xu Y Y. *Polymer*, 2005, 46(3); 713~717.
- [29] Tian Y, Ding H Y, Jiao Q Z, Shi Y Q, Liu B Q. *Polymer*, 2006, 47; 3866~3873.
- [30] Connal L A, Qiao G G. *Adv Mater*, 2006, 18(22); 3024~3028.
- [31] Tian Y, Liu S, Ding H Y, Wang L H, Liu B Q, Shi Y Q. *Polymer*, 2007, 48(8); 2338~2344.
- [32] Tian Y, Liu S, Ding H Y, Wang L H, Liu B Q, Shi Y Q. *Macromol Chem Phys*, 2006, 207(21); 1998~2005.
- [33] Zhang Y Q, Tian Y, Wang L H. *J Appl Polym Sci*, 2008, 109(3); 1524~1528.
- [34] Sakatani Y, Boissiere C, Grosso D, Nicole L, Soler-Illia G, Sanchez C. *Chem Mater*, 2008, 20(3); 1049~1056.
- [35] Yabu H, Hirai Y, Shimomura M. *Langmuir*, 2006, 22(23); 9760~9764.
- [36] Li J, Peng J, Huang W H, Wu Y, Fu J, Cong Y, Xue L J, Han Y C. *Langmuir*, 2005, 21(5); 2017~2021.
- [37] Bu W F, Li H L, Sun H, Yin S Y, Wu L X. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(22); 8016~8017.
- [38] Tang P Q, Hao J C. *J Colloid Interface Sci*, 2009, 333; 1~5.
- [39] Zhao H J, Shen Y M, Zhang S Q. *Langmuir*, 2009, 25(18); 11032~11037.
- [40] Yabu H, Hirai Y, Shimomura M. *Langmuir*, 2006, 22(23); 9760~9764.

- [41] Ejima H, Iwata T, Yoshie N. *Macromolecules*, 2008, 41(24): 9846~9848.
- [42] Peng J, Han Y H, Yang Y M, Li B Y. *Polymer*, 2004, 45(2): 447~452.
- [43] Cheng C X, Tian Y, Shi Y Q, Tang R P, Xi F. *Macromol Rapid Commun*, 2005, 26(15): 1266~1272.
- [44] Park M S, Kim J K. *Langmuir*, 2004, 20(13): 5347~5352.
- [45] Yabu H, Shimomura M. *Chem Mater*, 2005, 17(21): 5231~5234.
- [46] Nishikawa T, Nonomura M, Arai K, Hayashi J, Sawadaishi T, Nishiura Y, Hara M, Shimomura M. *Langmuir*, 2003, 19(15): 6193~6201.
- [47] Park J S, Lee S H, Han T H, Kim S O. *Adv Func Mater*, 2007, 17(14): 2315~2320.
- [48] Yabu H, Takebayashi M. *Langmuir*, 2006, 22(11): 4992~4997.
- [49] Min E, Wong K H, Stenzel M H. *Adv Mater*, 2008, 20(18): 3550~3556.
- [50] Kabuto T, Hashimoto Y, Karthaus O. *Adv Func Mater*, 2007, 17(17): 3569~3573.
- [51] Li L, Chen C, Zhang A, Liu X Y, Cui K, Huang J, Ma Z, Han Z H. *J Colloid Interface Sci*, 2009, 331: 446~452.
- [52] Cui L, Xuan Y, Li X, Ding Y, Li B Y, Han Y C. *Langmuir*, 2005, 21(25): 11696~11703.
- [53] Yabu H, Takebayashi M, Tanaka M, Shimomura M. *Langmuir*, 2005, 21: 3235~3237.
- [54] Lee S H, Park J S, Lim B K, Mo C B, Lee W J, Lee J M, Hong S H, Kim S O. *Soft Matter*, 2009, 5: 2343~2346.
- [55] Chaudhuri J B, Davidson M G, Ellis M J, Jones M D, Wu X J. *Macromol. Symp.* 2008, 272: 52~57.
- [56] Tanaka M, Nishikawa K, Okubo H, Kamachi H, Kawai T, Matsushita M, Todo S, Shimomura M. *Colloids Surf A*, 2006, 284: 464~469.
- [57] Chari K, Lander C W, Sudol R J. *App Phy Let*, 2008, 92: 111916.
- [58] Gugliuzza A, Aceto M C, Macedonio F, Drioli E. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 10483~10496.
- [59] Bormashenko E, Schechter A, Stanevsky O, Stein T, Balter S, Musin A, Bormashenko Y, Pogreb R, Barkay Z, Aurbach D. *Macromol Mater Eng*, 2008, 293: 872~877.
- [60] Li H L, Wang J X, Yang L M, Song Y L. *Adv Funct Mater*, 2008, 18(20): 3258~3264.

Progress in Investigation on the Preparation of Regular Porous Films via Breath Figure Method

MA Heng-yu, XIE Fu-cheng, TIAN Ye, WANG Xiao-lin*

(*State Key Laboratory of Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

Abstract: Breath figure method is a novel approach to prepare ordered porous films. The method is carried out under high humidity, and uses high-volatile, non-water-soluble solvent. The temporary low-temperature caused by the rapid evaporation of solvent induces the water vapor to form an ordered array of droplets. By the guidance of the array, solute forms an ordered porous film spontaneously. The whole process is cheap and convenient. In order to promote the broad and deep investigation on this method, this paper aimed at the recent research of it, especially the characteristics for practical, and reviewed the progress in breath figure method's investigation on the formation mechanism, the selection of materials, the control of surface property and application of the films in recent years.

Key words: Breath figure; High humidity; Ordered porous films