

# 介孔材料孔道内进行的自由基聚合反应研究进展

张发爱<sup>1</sup>, 宋 程<sup>1</sup>, 余彩莉<sup>2</sup>

(桂林理工大学, 1. 材料科学与工程学院; 2. 化学与生物工程学院, 桂林 541004)

**摘要:** 介孔材料具有孔道大小均匀、排列有序、高比表面积、孔径连续可调的特性, 主要应用在催化、吸附、分离、传感器以及光、电、磁等许多领域。近年来, 研究人员利用其空旷的孔道作为聚合“微反应器”, 在其内部进行了许多类型的聚合反应。综述了近二十年来在介孔材料孔道内烯类单体进行的自由基聚合反应, 包括常规的自由基聚合反应和活性聚合反应, 讨论了所得聚合物和介孔材料/聚合物复合材料的性能, 认为对其聚合反应机理和应用值得进一步研究。

**关键词:** 介孔材料; 孔道; 自由基聚合反应; 进展

介孔材料是指以表面活性剂为模板, 利用溶胶-凝胶法、乳化或微乳化等化学过程, 通过无机物和有机物之间的界面组装过程得到的孔径介于 2~50nm 的无机多孔结构材料, 又称为介孔分子筛。由于其具有孔道大小均匀、排列有序、高比表面积、孔径可连续调节等特性, 在催化、吸附、分离、传感器以及光、电、磁等许多领域有着潜在的应用价值, 自从 20 世纪 90 年代发现以来, 迅速发展成为研究热点<sup>[1-3]</sup>, 其代表性的产品有: Mobil 研究开发公司最早合成的具有一维六方结构的 MCM-41<sup>[4]</sup> 和具有三维立方结构的 MCM-48<sup>[5]</sup>、加州大学圣芭芭拉分校 Zhao 等合成的二维六方结构的 SBA-15<sup>[2]</sup>。目前介孔分子筛的应用研究主要集中在催化剂<sup>[6,7]</sup>、吸附剂以及载体材料等, 尤其是利用其空旷的孔道结构负载金属催化剂以及有机分子方面, 受到了广泛的重视<sup>[8]</sup>。可以通过接枝或共缩合的方法将活性或惰性的有机基团有选择性地引入无机介孔内部或者外部表面, 从而改变介孔材料表面活性, 改进材料本体光学和力学性能<sup>[8]</sup>。后来, 研究人员利用其作为聚合微反应器<sup>[9]</sup>, 在介孔分子筛孔道内进行了很多类型的聚合反应, 如自由基聚合<sup>[10]</sup>、缩合聚合<sup>[11]</sup>、离子聚合<sup>[12]</sup>、配位聚合<sup>[13]</sup>、开环聚合<sup>[14]</sup>、氧化聚合<sup>[15]</sup>等, 相继合成了许多聚合物及其复合材料。本文综述了近二十年来在介孔孔道内进行的自由基聚合反应研究进展。

## 1 常规的自由基聚合反应

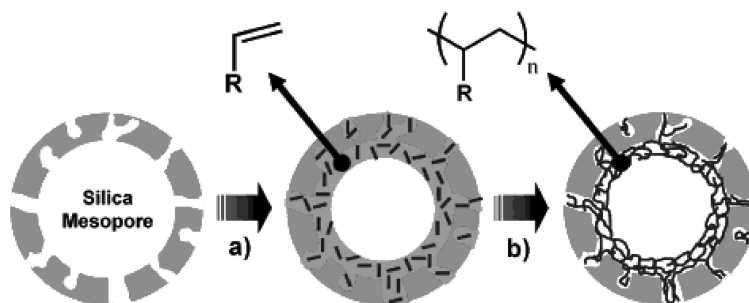
许多含双键的单体均可在介孔材料内部进行自由基聚合反应。Llewellyn 等<sup>[10]</sup> 最早在 MCM-41 介孔材料内部进行了苯乙烯(St)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)和醋酸乙烯酯的原位聚合, 研究了界面和限定对主客体的相互作用, 发现包覆在介孔材料内部的聚合物性能与本体聚合的产物有差别, 主要表现在没有常规聚合物的玻璃化转变温度。利用介孔材料的有序孔道作为“微反应器”, 由于孔内聚合在一定程度上减少了双基终止的机会, 延长了自由基的寿命, 从而使在有序介孔材料孔道内聚合得到的聚合物的性能与相应条件下的自由基聚合不同。Ng 等<sup>[16]</sup> 在 MCM-41 中进行了 MMA 单体的自由基聚合, 得到了高分子量的 PMMA, 采用电子顺磁共振谱(EPR)观察到长寿命的活性增长自由基, 通过调整单体和引发剂的比例, 介孔内 PMMA 分子量可在较大范围内控制。此后, Qu 等<sup>[17]</sup> 在 MCM-41 内部进行了 St 的聚合反应, 聚合物复合物的玻璃化转变温度增加, 并受到主体介孔尺寸的影响。吴刚<sup>[18]</sup> 等采用原位聚合的方法制备了 PS/介孔分子筛复合材料, 结果表明 St 单体进入分子筛孔内发生了聚合反应, 聚合生成的 PS 分子链贯穿于介孔分子筛内外。采用超临界 CO<sub>2</sub> 技术可以提高单体(如丙烯酸 AA)在介孔内部的扩散, 通过控制加工参数, 如吸收时间、流体相中单体的浓度以及 CO<sub>2</sub> 的压力, 能够得到不同组成的 PAA/MCM-

基金项目: 国家自然科学基金项目(21064002), 新材料及其制备新技术广西区重点实验室基金项目(桂科能 0842003-5A); 作者简介: 张发爱, 男, 46 岁, 博士, 教授, 主要从事聚合物纳米复合材料、水性涂料、乳液聚合、天然产物化学等研究。

E-mail: zhangfaai@glite.edu.cn

41 复合材料<sup>[19]</sup>。

含有功能性基团的烯类单体在介孔内部进行自由基聚合为合成具有良好孔隙度的功能化聚合物介孔复合材料开辟了新方法。Choi 等<sup>[20]</sup>研究了在介孔硅孔道内 St、氯甲基化苯乙烯、甲基丙烯酸 2-羟乙酯 (HEMA) 和甲基丙烯酸的自由基聚合, 通过控制介孔硅骨架结构和聚合条件, 采用原位聚合法得到的介孔硅复合材料孔道壁吸附了均匀的单体薄膜(见图 1), X 射线衍射(XRD) 和氮气等温吸附曲线证明了复合材料孔道壁内形成了均一的聚合物纳米涂层。该复合材料由于具有大的孔隙度和不同亲水性基团, 易使许多功能化基团进入其中, 从而使它在吸附、分离、主客体复合材料、催化等领域具有广泛的应用。Tian 等<sup>[21]</sup>在 SBA-15 中采用原位聚合的方法合成了温敏性聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPA) / SBA-15 纳米复合物, 发现 PNIPA 比较均匀地附于孔壁, 含量达 24% 左右, 聚合和孔内填充没有破坏 SBA-15 的有序六方结构, 但使样品的表面积、孔径、孔容减小。同时, 有机-无机纳米复合物仍然保持 PNIPA 的温度响应性, 最低临界溶解温度(LCST) 与纯 PNIPA 相似。

图 1 SBA-15 介孔孔道内烯类单体的聚合<sup>[20]</sup>

(a) 硅介孔壁上选择性吸附乙烯基单体; (b) 随后的热聚合

Figure 1 Vinyl monomer polymerization in the channel of mesoporous material

(a) Selective adsorption of vinyl monomers on the silica mesopore walls; (b) subsequent thermal polymerization

在制备介孔材料的同时, 加入可自由基聚合的单体, 可以将该单体引入介孔材料内部然后再进行聚合(共缩合法)。例如, Moller 等<sup>[22]</sup>在合成 MCM-41 时, 将 3-(三甲氧基硅烷) 丙基甲基丙烯酸酯 (TMSiPMA) 引入其结构内部, 得到高度有序的改性介孔材料 MCM-41, TMSiPMA 引入的双键容易进行进一步反应。通过在其内部吸收 MMA 后与 MCM-41 孔壁上接枝的双键进行共聚合, 可以在分子水平上得到有机无机复合物。Guan 等<sup>[23]</sup>用 TMSiPMA 后接枝改性 SBA-15, 然后利用引入的双键进行聚合, 得到了聚合物/SBA-15 复合材料, 发现该复合材料对罗丹明 B 具有很好的吸附作用, 可以应用在污水处理中。Evans 等<sup>[24]</sup>分别通过共缩合法和后接枝改性方法制备了高度有序的乙烯基功能化介孔分子筛 MCM-48 材料, 发现用共缩合法比后接枝改性方法所得的样品具有更大的孔径和更好的热稳定性, 但是后者具有更好的有序性, 用原位聚合法制备了 PS/乙烯基功能化 MCM-48 纳米复合材料, 红外和拉曼光谱、XRD 和 N<sub>2</sub> 吸附解吸附表明, 成功制备了纳米级无机/有机纳米复合材料。如果将其加入 PS 基体中后, 大大增强了所得材料的杨氏模量和拉伸强度, 其效果高于 PS/SiO<sub>2</sub> 或孔内没有聚合物的乙烯基改性 MCM-48。

单体在不同介孔材料中的聚合情况也有所不同。如果把 MMA 引入不同的介孔主体材料(NaY 型分子筛、发光沸石、ZSM-56、MCM-41 和 MCM-48) 内部进行聚合, 实验证实聚合物填充在微孔和介孔材料内部, 热重结果表明复合物中聚合物的含量随着孔容的增加而增加, 扫描和透射电镜证实介孔材料外部没有聚合物沉积, 限定在 0.6~3.5 nm 孔道内的聚合物没有常规聚合物的玻璃化转变温度<sup>[25]</sup>。

## 2 活性自由基聚合

活性自由基聚合不但可得到分子量可控、分子量分布窄、结构明晰的聚合物, 而且可聚合的单体多, 反应条件温和易控制, 容易实现工业化生产。在介孔材料内部进行活性自由基聚合反应, 一般是将引发

剂负载在介孔材料孔壁上然后引发乙烯基单体聚合,这是近期研究的热点。

Opstal 等<sup>[26]</sup>首次把氯化钌-对异丙基甲苯( $[RuCl_2(p\text{-cymene})]_2$ )固定在硅基介孔材料 MCM-41 上,作为 St、MMA、丙烯腈(AN)原子转移自由基聚合(ATRP)的催化剂,其与均质类似催化剂相比活性相当,当重复使用时,催化活性并无明显降低。Lenarda 等<sup>[27]</sup>将 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(TEMPO)锚定在 MCM-41 表面,用活性自由基聚合法制备了 PS/MCM-41 有机无机杂化材料,实验结果证实在 MCM-41 内发生了 St 聚合。Save 等<sup>[28]</sup>在介孔硅材料内表面应用 ATRP 技术进行了 St 和 MMA 的接枝聚合反应,得到分子量及其分布可控的聚合物。Nguyen 等<sup>[29]</sup>将溴化亚铜(CuBr)/联二吡啶(Bipyridine, Bpy)络合物担载在分子筛 SBA-15 表面进行了 MMA 的 ATRP 聚合,发现对 PMMA 分子量控制不理想,单体转化率为 70%,如果将该催化剂用偶氮二异丁腈(AIBN)处理后则可以提高单体的转化率,使聚合物的分子量分布变窄。

在介孔内表面进行 ATRP 反应,可以有效控制聚合物的增长,得到不同结构形态的聚合物纳米复合粒子,包括球形核壳结构、管状形态结构、中空核壳结构、惰性有序介孔硅(OMS)作为壳或厚度可控的以 PMMA 为壳的结构<sup>[30]</sup>。如果首先用 ATRP 引发剂功能化 SBA-15,然后在介孔孔道壁进行单体 MMA 或甲基丙烯酸环氧丙酯(GMA)链增长反应,可以制得中空隙、规整有序的 PMMA/SBA-15、PGMA/SBA-15 有机无机杂化材料,接枝了部分 MMA 的介孔杂化材料仍然保持很好的孔隙度和比表面积,具有很好的催化活性,而接枝有 GMA 的复合材料其具有的环氧基团可以进行进一步的改性,引入有机配体以及特殊的金属络合物<sup>[31]</sup>。

在不同的介孔材料内表面进行 ATRP 反应得到不同的结果。Kruk 等<sup>[32]</sup>通过表面引发的 ATRP 方法把 AN、St 分别聚合在孔径为 10nm 的柱状和孔径为 15nm 球状介孔分子筛的内部,接枝过程中引入 Cu(II)作为减活化剂控制聚合物层间厚度,PAN 的聚合度在 25~70 之间,多分散性能够低至  $M_w/M_n = 1.06 \sim 1.07$ ,球形介孔分子筛能吸附重量为 28%(wt)、厚度在 1~2nm 的聚合物层而没有任何的孔堵塞现象。Pasetto 等<sup>[33]</sup>通过表面引发 ATRP 将 MMA 或 St 聚合物链引入不同种类的有序介孔硅(OMS)表面,包括:孔径在 9~14nm 无定形微米粒子、亚微米多分散球形 OMS 粒子、单分散核壳粒子,系统地研究了分子量、分子量分布、硅粒子表面接枝的聚合物链端基结构和溶液中由游离引发剂产生的聚合物链端基结构。结果表明:在均相介质中应用 ATRP 能够控制 MMA 和 St 的聚合,在硅表面接枝的聚合物除了活性链以外,还有大量死亡种存在,讨论了聚合条件和 OMS 粒子结构对发生终止反应的影响。Melissa 等<sup>[34]</sup>在介孔材料内部和胶体 SiO<sub>2</sub> 表面进行了 St 的 ATRP 聚合,发现介孔材料内部聚合物的链增长受到了抑制,所得的两种聚合物复合材料具有相同的性能。

在介孔材料表面进行功能性单体的 ATRP 聚合,可以将特殊功能基团引入介孔复合材料,从而在生物和医药领域得到应用。Rao 等<sup>[35]</sup>最早在介孔材料内部进行了 *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPA)的表面引发 ATRP 反应,合成了智能型介孔材料,研究了荧光染料的吸收和释放行为。结果表明,在低温下复合材料亲水,聚合物链处于伸张状态,阻止产物传输;在高温下复合材料亲油,聚合物在介孔材料内部收缩,允许溶质扩散出入介孔材料,因此可以有选择性地控制分子的传输,具有广泛的应用前景。Chung 等<sup>[36]</sup>采用可逆加成断裂链转移(RAFT)方法,制备了 PNIPA 包覆的介孔硅纳米粒子,通过测定其在双相溶液(水/甲苯)中的不同活性,研究了其在不同温度下的表面性能变化。Pan 等<sup>[37]</sup>采用简单通用的表面 RAFT 方法,制备了以介孔材料为核、PNIPA 为壳的智能型纳米结构材料,在改变溶液的温度时,纳米壳层可以从溶剂化的松散状态到紧密状态双向转变,有望作为药物、DNA 和蛋白质的可控释放材料。Zhou 等<sup>[38,39]</sup>在介孔层状膜(MCF)内部采用 ATRP 法合成了 PNIPA,实验了布洛芬(ibu)在其内部的缓释行为,ibu 储存量高达 58%,MCF 孔内的多层聚合物为药物分子形成了内部空穴。如果在采用表面活性剂模板法制备介孔有序分子筛时,使用 Fe(CO)<sub>5</sub> 作为磁性纳米粒子来源同时作为溶胀剂,可使所得介孔材料具有高的孔径(7.7nm)和孔容(0.47cm<sup>3</sup>/g),能够大大增加药物的储存能力,对 ibu 的储量达到 71.5%,同时具有典型的温敏刺激可控释放性能。Yang 等<sup>[40]</sup>通过 ATRP 和“grafting-from”技术在多功能介孔硅纳米粒子表面聚合了 PNIPA 材料,该材料具有多孔的核和热敏性聚合物壳,改变温度时可以吸附亲水的客

体分子到多孔核内部,它很容易携带客体分子进入人体乳腺癌细胞,对细胞毒性很小,可以作为生物系统的细胞造影剂或生物传感器。

### 3 其它自由基聚合

如果将介孔材料 SBA-15 作为反应器首先进行 MMA 的自由基聚合,然后再进行吡咯的氧化聚合,除去介孔模板则得到 PPy/PMMA 同轴纳米电缆<sup>[41]</sup>,模压成型的薄膜导电率为  $1.7\text{S cm}^{-1}$ ,与常规聚吡咯导电率相当,聚吡咯被绝缘的 PMMA 包裹在内部。将生物分子猪胰脂肪酶(PPL)吸收在 SBA-15 内部,然后利用介孔表面的硅醇基团与 TMSiPMA 进行缩合反应,最后使用 AIBN 作为引发剂使 TMSiPMA 侧基双键聚合,从而使 SBA-15 孔径减小,有效控制 PPL 从介孔孔道释放<sup>[42,43]</sup>。

当使用较多量的单体时,聚合可以在介孔材料内外表面同时进行。用较多量的 MMA 在钪(II)改性的介孔二氧化硅中聚合后,介孔材料孔道被聚合物完全阻塞,聚合物主要富集在多孔硅材料孔外部<sup>[44]</sup>。采用原位聚合方法将介孔材料引入聚合物后,复合材料的力学和热学性能得到同时提高<sup>[45]</sup>,当添加质量分数为 5%介孔分子筛时,PMMA/介孔复合材料的机械性能和热性能提高最为明显,但当质量分数为 10%时,介孔填料开始发生凝聚,在聚合物基体中的分散效果降低。

### 4 结束语

在介孔材料内部能够进行许多单体的自由基聚合反应,尽管目前已经有大量的文献报道,但是其聚合机理和聚合因素对聚合物性能的影响还不甚明了,如对聚合物分子量的影响结果还不一致,有些研究报道可制得高分子量的聚合物,有些研究却得到分子量较低的聚合物,其原因有待进一步的研究。通过对其聚合以及应用研究的逐步深入,有望出现一大批与常规聚合物性能不同的材料。

### 参考文献:

- [1] Bagshaw S A, Prouzet E, Pinnavaia T J. *Science*, 1995, 269(5228): 1242~1244.
- [2] Zhao D Y, Feng J L, Huo Q S, Melosh N, Fredrickson G H, Chmelka B F, Stucky G D. *Science*, 1998, 279(5350): 548~552.
- [3] Mal N K, Fujiwara M, Tanaka Y. *Nature*, 2003, 421(6921): 350~353.
- [4] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, Vartuli J C, Beck J S. *Nature*, 1992, 359(6397): 710~712.
- [5] Vartuli J C, Schmitt K D, Kresge C T, Roth W J, Leonowicz M E, McCullen S B, Hellring S D, Beck J S, Schlenker J L, Olson D H, Sheppard E W. *Chem Mater*, 1994, 6(12): 2317~2326.
- [6] Song Y, Li Y H. *Prog Chem*, 2007, 19(5): 659~664.
- [7] Lin H P, Cheng Y R, Lin C R, Li F Y, Chen C L, Wong S T, Cheng S F, Liu S B, Wan B Z, Mou C Y, Tang C Y, Lin C Y. *J Chin Chem Soc*, 1999, 46(3): 495~507.
- [8] Stein A, Melde B J, Schrodner R C. *Adv Mater*, 2000, 12(19): 1403~1419.
- [9] Shi J L, Hua Z L, Zhang L X. *J Mater Chem*, 2004, 14(5): 795~806.
- [10] Llewellyn P L, Ciesla U, Decher H, Stadler R, Schuth F, Unger K K. *Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994*, 1994, 84: 2013~2020.
- [11] Lin J, Wang X. *Polymer*, 2007, 48(1): 318~329.
- [12] Spange S, Graser A, Muller H, Zimmermann Y, Rehak P, Jager C, Fuess H, Baehtz C. *Chem Mater*, 2001, 13(10): 3698~3708.
- [13] Kageyama K, Tamazawa J, Aida T. *Science*, 1999, 285(5436): 2113~2115.
- [14] MacLachlan M J, Ginzburg M, Coombs N, Raju N P, Greedan J E, Ozin G A, Manners I. *J Am Chem Soc*, 2000, 122(16): 3878~3891.
- [15] Wu C G, Bein T. *Science*, 1994, 264(5166): 1757~1759.
- [16] Ng S M, Ogino S, Aida T, Koyano K A, Tatum T. *Macromol Rapid Commun*, 1997, 18(12): 991~996.
- [17] Qu L, Tong D M, Lu Z P, Xiao Y Z, Dou T. *Chin J Chem Eng*, 2003, 11(6): 677~680.
- [18] 张大余, 闰明涛, 吴丝竹, 吴刚. *高分子材料科学与工程*, 2006, 22(1): 233~236.
- [19] Liu Z M, Dong Z X, Han B X, Zhang J L, Zhang J M, Hou Z S, He J, Jiang T. *J Mater Chem*, 2003, 13(6): 1373~1377.
- [20] Choi M, Kleitz F, Liu D N, Lee H Y, Ahn W S, Ryoo R. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(6): 1924~1932.
- [21] Tian B S, Yang C. *J Phys Chem C*, 2009, 113(12): 4925~4931.

- [22] Moller K, Bein T, Fischer R X. *Chem Mater*, 1999, 11(3): 665~673.
- [23] Guan M, Liu W, Shao Y, Huang H, Zhang H. *Microporous Mesoporous Mater*, 2009, 123(1-3): 193~201.
- [24] He J, Shen Y B, Evans D G. *Microporous Mesoporous Mater*, 2008, 109(1-3): 73~83.
- [25] Moller K, Bein T, Fischer R X. *Chem Mater*, 1998, 10(7): 1841~1852.
- [26] Opstal T, Melis K, Verpoort F. *Catal Lett*, 2001, 74(3-4): 155~159.
- [27] Lenarda M, Chessa G, M oretti E, Polizzi S, Storaro L, Talon A. *J Mater Sci*, 2006, 41(19): 6305~6312.
- [28] Save M, Granvorka G, Bernard J, Charleux B, Boissiere C, Grosso D, Sanchez C. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27(6): 393~398.
- [29] Nguyen J V, Jones C W. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 2004, 42(6): 1384~1399.
- [30] Audouin F, Blas H, Pasetto P, Beaunier P, Boissiere C, Sanchez C, Save M, Charleux B. *Macromol Rapid Commun*, 2008, 29(11): 914~921.
- [31] Moreno J, Sherrington D C. *Chem Mater*, 2008, 20(13): 4468~4474.
- [32] Kruk M, Dufour B, Celer E B, Kowalewski T, Jaroniec M, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2008, 41(22): 8584~8591.
- [33] Pasetto P, Blas H, Audouin F, Boissiere C, Sanchez C, Save M, Charleux B. *Macromolecules*, 2009, 42(16): 5983~5995.
- [34] Ver Meer M A, Narasimhan B, Shanks B H, Mallapragada S K. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2009, 2(1): 41~47.
- [35] Rao G V R, Fu Q, Ista L K, Xu H, Balamurugan S, Sklar L A, Ward T L, Lopez G P. *Materials Research Society Symposium Proceedings vol. 775(Self-Assembled Nanostructured Materials)*, 2003. pp. 205~210.
- [36] Chung P W, Kumar R, Pruski M, Lin V S Y. *Adv Funct Mater*, 2008, 18(9): 1390~1398.
- [37] Hong C Y, Li X, Pan C Y. *J Phys Chem C*, 2008, 112(39): 15320~15324.
- [38] Zhou Z Y, Zhu S M, Zhang D. *J Mater Chem*, 2007, 17(23): 2428~2433.
- [39] Zhu S M, Zhou Z Y, Zhang D. *Chemphyschem*, 2007, 8(17): 2478~2483.
- [40] Yang Y, Yan X H, Cui Y, He Q, Li D X, Wang A H, Fei J B, Li J B. *J Mater Chem*, 2008, 18(47): 5731~5737.
- [41] Jang J S, Lim B, Lee J, Hyeon T. *Chem Commun*, 2001, (1): 83~84.
- [42] He J, Xu Y, Ma H, Evans D G, Wang Z, Duan X. *Microporous Mesoporous Mater*, 2006, 94(1-3): 29~33.
- [43] He J, Song Z H, Ma H, Yang L, Guo C. *J Mater Chem*, 2006, 16(44): 4307~4315.
- [44] Anwander R, Nagl I, Zapilko C, Widenmeyer M. *Tetrahedron*, 2003, 59(52): 10567~10574.
- [45] Perez L, Giraldo L, Brostow W. *E-Polymers*, 2007; 029.

## The Progress of the Free Radical Polymerizations in the Channel of Mesoporous Molecular Sieve

ZHANG Fa-ai<sup>1</sup>, SONG Cheng<sup>1</sup>, YU Cai-li<sup>2</sup>

(1 College of Material Science and Engineering, 2 College of Chemistry and Biochemical Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

**Abstract:** Mesoporous molecular sieves (MMS) have been used in many fields such as catalysis, absorption, separation and sensor along with optical, electrical and magnetic science, due to their uniform and order channel, large specific surface area and adjustable pore size. Recently, a lot of polymerizations were carried out in the channel of MMS, taking the advantage of their empty channels as the micro-reactor. The latest 20 years progress of the free radical polymerizations in the channel of MMS, including the regular free radical polymerization and active free radical polymerization were reviewed. The properties of the polymer and polymer/MMS composite were discussed. The polymerization mechanism and application need further investigated.

**Key words:** Mesoporous material; Channel; Free radical polymerization; Progress