

介孔材料孔道内进行的非自由基聚合反应研究进展

张发爱¹, 宋 程¹, 余彩莉²

(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: 介孔材料在催化、吸附、分离等领域有潜在的应用价值。近来, 研究人员将介孔材料的有序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, 如自由基聚合反应和非自由基聚合反应。本文综述了近二十年来在介孔材料孔道内各类单体进行的非自由基聚合反应, 包括氧化聚合反应、配位聚合反应、缩合聚合反应、开环聚合反应和阳离子聚合反应, 阐述了各种因素对聚合反应及其聚合产物性能的影响, 初步探讨其应用领域, 对其应用前景进行了展望。

关键词: 介孔材料; 孔道; 非自由基聚合反应; 应用; 进展

介孔分子筛具有孔道大小均匀、排列有序、高比表面积、孔径可连续调节等特性, 在催化、吸附、分离等许多领域有着潜在的应用价值。目前介孔分子筛的应用研究主要集中在催化剂^[1, 2]、吸附剂^[3]以及载体材料等。近年来, 研究人员利用其作为聚合微反应器^[4], 在介孔分子筛孔道内相继进行了许多聚合反应, 包括自由基聚合、氧化聚合、缩合聚合、开环聚合、离子聚合和配位聚合等。本文综述了在介孔孔道内进行的非自由基聚合反应研究进展。

1 氧化聚合反应

1.1 苯胺的氧化聚合反应

苯胺单体等在过氧化物存在下可以通过氧化聚合反应得到导电聚合物。苯胺是最早在介孔材料内部进行聚合反应的单体。Bein^[5]首先在干燥的 3nm 宽的 MCM-41 介孔孔道内吸收苯胺蒸汽, 在过硫酸胺引发下进行了聚合, 得到了大约几百个苯胺环链长的聚合物(见图 1), 包覆在介孔材料内部的聚苯胺(PAn)具有良好的导电性, 这种在纳米孔道内形成的、能够传输电荷的共轭聚合物为纳米电子器件的设计制造开辟了新的道路。Maia^[6]认为空间限定形成了无缺陷的聚合物链, 聚合物复合物的性能结合了无机主体和聚合物客体的特性。这项研究为制备导电材料开发了新的研究思路, 为介孔材料开辟了新的应用领域。随后大量文献报道了在介孔材料内部进行的氧化聚合反应。

苯胺的氧化聚合反应集中在使用较小孔道的一维六方结构 MCM-41 介孔材料。与纯 PAn 比较, 苯胺在介孔 MCM-41 内表面聚合得到的 PAn/MCM-41 复合材料耐热性提高, 增加 HCl 浓度其导电性增加, 红外光谱证实 PAn 与 MCM-41 之间存在强的相互作用^[8]。在 MCM-41 孔道内合成的 PAn 在最佳的聚合条件下的电导率为 0.61 S/cm^[9]。如果先对介孔材料 MCM-41 进行改性, 然后在其内部进行聚合反应, 得到的 PAn/MCM-41 复合材料具有与 MCM-41 相同的形状、更高的热稳定性和较小的孔径, 在室温下表现出半导体行为, 温度增加导电性增加, 扫描电镜(SEM)证实介孔材料外部没有聚苯胺形成^[10]。

随着较大孔径的二维六方结构介孔材料 SBA-15 的出现, 在其内部进行的聚合反应也开始报道。Li 等^[11]在 SBA-15 中合成了 PAn/SBA-15 纳米复合材料, 研究了不同湿度下复合材料的阻抗性能, 发现 PAn 含量及其 HCl 浓度对阻抗值影响很大, 在相同的湿度下, 含有介孔材料时交流阻抗变化更为明显。由于介孔材料孔道的限制, 吸收的苯胺单体数量有限。Marquez 等^[12]比较了在微孔(沸石)和介孔内部进行的苯胺聚合反应, 发现在介孔材料中聚合, 可以得到 PAn 含量大于 25% 的复合材料, 与纯 PAn 相比

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.

较,其力学和化学性能大为提高,可以作为稳定的分子导线应用在电池设计制造领域。对 SBA-15 首先进行功能化(如采用 *N*-丙基苯胺)改性,然后进行苯胺的接枝聚合反应(如图 2 所示),与非接枝改性的复合材料进行对比,改性后的复合材料具有较高的热分解温度和电子导电性,在应用电场下,随着剪切粘度的升高,表现出电流变效应^[7]。

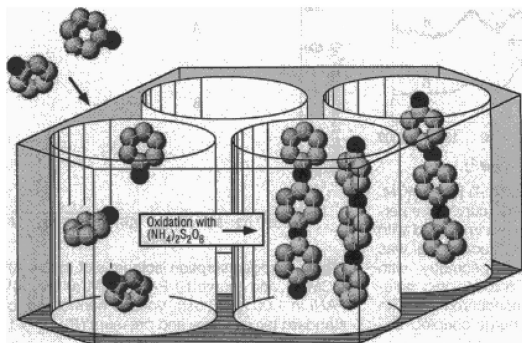


图 1 MCM-41 内部进行的苯胺聚合反应^[5]

Figure 1 aniline polymerization in the channel of MCM-41^[5]

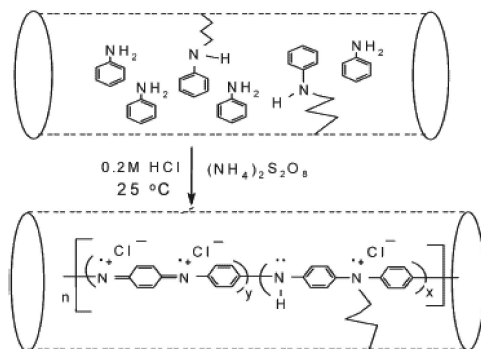


图 2 功能化 SBA-15 孔道内苯胺的聚合^[7]

Figure 2 aniline polymerization in the channel of functional MCM-41^[7]

可以在合成介孔材料时将苯胺单体一起加入,采用原位聚合方法制备 PAn。例如,将十二烷基硫酸钠和非离子表面活性剂 Brij35 作为结构调控剂,采用一步原位聚合方法制备了纳米结构的 PAn,除去模板剂后得到了蠕虫状无序介孔结构的 PAn,在室温下具有非常好的发光和导电性能^[13]。Coutinho 等^[14]分别采用后合成方法(单体吸附在介孔材料内部然后进行聚合)和一步合成方法(合成介孔材料时将单体与模板剂一起加入然后进行聚合),得到了 PAn/SBA-15 复合材料,该复合材料具有电绝缘性能(10^{-8} S/cm),但是掺杂 HCl 后具有质子导电性(10^{-2} S/cm)。

将介孔碳材料作为聚合反应的主体也有文献报道。He 等^[15]在有序介孔碳(CMK-3 型)材料内部进行了苯胺蒸汽的聚合,结果表明 PAn 在孔道内形成,介孔外部没有 PAn 产生,复合物仍然保持有序结构。包覆在内部的 PAn 由于孔道的限定作用具有较高的热稳定性,在室温下含有 8.4% PAn 的 PAn/CMK-3 纳米复合材料导电率为 0.78 S/cm。PAn/MCM-41 和 PAn/SBA-15 纳米复合材料可作为电流变液的分散相,其悬浮液的电磁流变性能优于单独的 MCM-41、SBA-15 或者 PAn^[16]。

1.2 吡咯的氧化聚合反应

Cheng 等首先将吡咯蒸汽吸附在 MCM-41 的限定孔道内,然后进行了氧化聚合,合成了半导电的聚吡咯(PPy)复合材料,XRD 和 N_2 吸附分析证实复合材料仍然具有介孔结构,与 MCM-41 相比,复合材料的孔容大大降低,红外光谱、高分辨率透射电镜和导电性测试证实吡咯(Py)在介孔孔道内进行了聚合^[17];在 SBA-15 孔道内的聚合表明,PPy 沉积在孔道内部而不是在外部,介孔复合材料具有有序六方结构,将其作为分散相分散在硅油中的电流变性能测试表明,PPy-SBA-15 在外部电场中显示出显著的电流变特性^[18]。

电化学氧化聚合也是制备导电聚吡咯的常用方法。Nakayama^[19]在 MCM-41 或含有铝的 MCM-41 水性悬浮体中制备了 PPy/MCM 复合薄膜,研究了 PPy/MCM-41 沉积电极对 $Fe(CN)_6^{3-}$ 的电化学相应,吡咯的聚合发生在 MCM-41 粒子的孔内壁,带正电荷的 PPy 被带负电荷的 MCM-41 所平衡。在高浓度吡咯存在下制备的 PPy/Si-MCM-41 复合电解质具有很好的电化学重复性,其循环伏安曲线可以与纯 PPy 改性的电极相媲美。

1.3 其它单体的氧化聚合反应

除苯胺和吡咯外,其它含芳环的单体也可以进行氧化聚合反应。Lee 等^[20,21]在两种不同的介质硫酸和 β -萘磺酸(NSA)中将二苯胺(DPA)吸附在 MCM-41 孔道内,DPA 分子与 MCM-41 孔内的 NSA 形成自组装,氧化聚合后得到管状的聚二苯胺(PDPA)。由于介孔分子孔道的限定作用,管状 PDPA 与常规

方法得到的 PDPA 具有不同的电性能。Lin 等^[22]在铜功能化的 MCM-41 中进行了 1,4-二乙基苯的氧化聚合。在制备介孔材料时,采用一步共缩合方法,将催化剂 Cu 均匀地分布在介孔材料表面,使产生的聚合物链均匀地排列在介孔材料内部,适当地调整孔径能够防止聚合物链的凝聚或交联。Shibasaki 等^[23]将 SBA-15 用硅烷和氯化铜功能化,进行了 2,6-二甲基苯酚的氧化偶合聚合反应,得到的聚合物具有较小的分子量(M_n 44,000)和狭窄的分子量分布(M_w/M_n 3.9),而使用常规催化剂得到分子量为 81,000,分子量分布为 40,表明介孔催化剂具有限定的作用,同时催化剂对不同的取代苯酚具有良好的选择性。

2 配位聚合

配位聚合主要是使用齐格勒-纳塔催化剂使 α -烯烃聚合的反应。介孔材料可以作为这些催化剂的良好载体,从而引发乙烯、丙烯等在介孔材料内部进行聚合。Kageyama 等^[24]最早将二茂钛担载在介孔分子筛中进行了乙烯单体的挤出聚合,得到了直径在 30~50nm 的具有结晶态的超高分子量(6,200,000)纳米聚乙烯纤维(如图 3 所示),这种方法提出了使用蜂窝状孔结构作为制造纳米纤维挤出器的可能性。He 等^[25]实验证实乙烯在介孔材料中进行了聚合,所得的聚乙烯是结晶态和无定形态的混合物。Wang 等^[26]将齐格勒-纳塔催化剂引入 MCM-41 颗粒表面和孔道中,随后引发 MCM-41 孔内外的乙烯聚合,XRD 和 N_2 吸附证明乙烯成功地在介孔分子筛内和介孔表面发生了聚合。使用 $Ti-MCM-41/Al(i-C_4H_9)_3$ 作为催化剂^[27],制备的聚丙烯(PP)/Ti-MCM-41 纳米复合材料没有结晶熔点,而采用溶剂邻二氯苯提取出的 PP 具有明确的熔点,表明在介孔分子筛内部,PP 的结晶化被大大抑制,在此限定环境下得到的 PP 具有非常小的分子量和狭窄的分子量分布($M_w=84000$, $M_w/M_n=4.3$),而在介孔外部聚合得到的 PP 具有很高的分子量和宽的分子量分布($M_w=200,000\sim450,000$, $M_w/M_n=40-75$)。与普通硅和硅铝催化剂($Si/Al=4.8$)的载体进行对比,担载双(正-丁基环戊二烯基)二氯化锆/茂[($n-BuCp$)₂ZrCl₂/MAO]催化剂的 SBA-15 具有更佳的催化活性,使用低 Si/Al 介孔材料活性更好,所有担载在 SBA-15 上的催化剂得到的高密度聚乙烯均具有高结晶度和纤维形态^[28]。

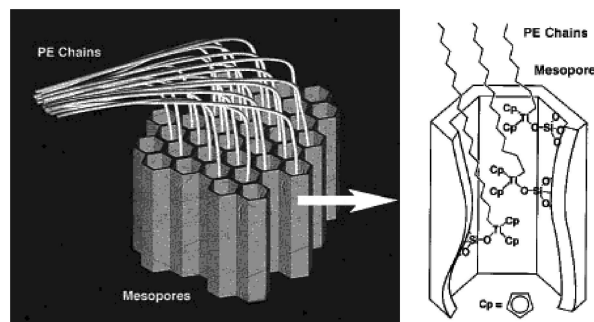


图 3 介孔材料内部聚乙烯纤维的挤出聚合示意图^[24]

Figure 3 scheme of extrusion polymerization of polyethylene fibre; within a mesoporous silica^[24]

介孔材料结构和特性对乙烯和丙烯单体的配位聚合具有不同的催化活性。采用后改性方法将有机金属化合物或烷基氧化物负载在 MCM-41 上,产生的强路易斯酸反应点活化了茂金属催化剂,导致乙烯和丙烯在此点产生聚合反应,证实金属改性的 MCM-41 是非常好的异相共催化剂,Ti⁻、Zr⁻、Hf⁻、Mn⁻和 Zn-MCM-41 结合烷基铝同样可以得到宽分子量分布的等规聚丙烯^[29]。将双环戊二烯二氯化锆(Cp₂ZrCl₂)和 $n-BuCp_2ZrCl_2$ 以 1:3 比例接枝到 MCM-41、SBA-15 和 MCM-22 等材料表面,配合茂金属作为共催化剂,发现所有的体系都对乙烯聚合有催化活性,其中使用平均粒径为 0.21 μ m 的 SBA-15 表现出最高的活性(大约 3200 kg PE mol⁻¹ h⁻¹),催化活性和产物的分子质量与硅颗粒尺寸和孔径大小有关^[30]。Marques 等^[31]使用不同的介孔材料(MCM-41、SBA-15、介孔 TiO₂)来评价担载有 MAO 催化剂时对乙烯聚合的催化性能,发现 SBA-15 具有最佳的催化性能,与均相催化剂性能相当。Li 等^[32]采用化

学蒸汽沉积(CVD)方法,将 CrO_2Cl_2 蒸汽沉积在 MCM-41、MCM-48 和无定形硅表面,评价了其作为乙烯聚合制备高密度聚乙烯的催化活性。尽管载体的表面积 $\text{MCM-48} > \text{MCM-41} > \text{SiO}_2$,但是 Cr 在 MCM-41 和 SiO_2 上的浓度远大于 MCM-48,表明孔径、孔容和孔结构对 CrO_2Cl_2 分子扩散进入载体有很大的影响。Cr 浓度越高,催化活性越大,所得聚合物具有完全不同的形态、结晶度和结晶尺寸。与均相催化剂相比,在不同孔径和结构的分子筛 MCM-41、MCM-48 或 SBA-15 上担载(1,5 环辛二烯)氯铑二聚体($[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$)络合物对苯基乙炔具有较高的催化活性,初始聚合速率随着介孔孔径的增加而增加,即 $\text{MCM-41} < \text{MCM-48} < \text{SBA-15}$,而聚合物的分子量变化与此相反,表明较小的介孔空间抑制了聚合物链的终止反应,而催化剂载体对聚合物的微结构没有影响^[33]。

近年来,人们进行了介孔条件下水性体系中配位聚合的尝试。Zhang 将镍催化剂络合在乙烯基团官能化介孔二氧化硅纳米粒子(V-MSNs)上,借助于超声处理器和表面活性剂,这些 V-MSNs 主体催化剂能在水中很好的分散。通入乙烯后,聚合物能在 V-MSNs 孔洞中生长,形成稳定的纳米乳液复合物,固含量达到 17.3%。用此方法能使 V-MSNs 在 PE 基材中很好地分散。由于 PE 和纳米颗粒之间存在着强烈的互相作用,在 PE 熔点以上处理后形成了稳定的 V-MSNs 核/PE 壳结构^[34]。

3 缩合聚合

3.1 制备聚酰亚胺复合材料

Lin 等^[35]在 SBA-15 和 SBA-16 介孔材料内部原位聚合制备了聚酰亚胺(PI)介孔复合材料,研究了其形态、介电常数、热性能和动态力学性能。由于将空气结合在复合材料内部,复合薄膜的介电常数从纯 PI 的 3.34 下降到 2.73(含 3%(wt)的 SBA-15)和 2.61(含 7%(wt)的 SBA-16),并且在宽的频率范围内具有稳定的介电常数。表面处理的介孔硅与 PI 基体的相互作用,使复合材料的热性能和动态力学性能大为提高。马兰杰等^[36]采用原位分散聚合法制备了聚酰亚胺(PI)/介孔二氧化硅(MCM-41)复合薄膜。结果表明,PI 复合薄膜的体积电阻率和电气强度都有不同程度的提高。Cheng 等^[37]使用氨基丙基三甲氧基硅烷修饰的纳米介孔硅,由于孔道内大量的活性氨基基团与聚酰亚胺分子链形成多重键和网络结构,使形成的聚合物介孔复合材料的热稳定性、力学性能、伸长率、吸湿性和介电常数等大大提高。如储能模量增加 160%,分解温度提高 35.7℃,玻璃化转变温度提高 14.5℃,最大伸长率增加 66%,这主要是因为共价键和纳米孔能够吸收更多的能量。

3.2 制备聚酯

闰明涛等^[38]在介孔孔道内制备了聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET),研究了 PET/介孔分子筛(MMS)原位缩聚复合物的热分解反应动力学。介孔分子筛的引入提高了聚合物的热稳定性,PET/MMS 复合材料比纯 PET 具有较高的表观活化能。由于小分子能够进入介孔分子孔道内,体积较大的分子很难进入小的介孔孔道中,Pan 在介孔受限空间内采用 A2 和 B3 聚合体系制备了未交联的超支化聚酯,在整个聚合过程中没有观察到凝胶点^[39]。Yoo 等^[40]在 SBA-15 内部合成了树枝状聚合物,平均转化率为 70%~75%,并具有良好的重复性。使用不同的代数、支化结构上的连接剂,或控制聚合物的含量,可以有效地控制聚合物复合材料的孔径和孔容,因此可广泛地应用于吸附、传感器和催化领域。

4 开环聚合反应

开环聚合是环状单体开环后聚合成线性聚合物的反应。MacLachlan 等^[41, 42]首次进行了二茂铁基甲基硅烷在介孔分子筛 MCM-41 内部进行的开环聚合反应,聚合及其分解主要在介孔孔道内进行,高温分解后得到顺磁性复合物。含有路易斯酸硅酸铝的 Al-MCM-41 能够催化环酯如 δ -戊内酯和 ϵ -己内酯活性开环聚合反应,得到窄分子量分布的聚酯^[43]。将辛酸亚锡引入介孔分子筛 MCM-41 和 SBA-15,能够作为 D, L 丙交酯开环聚合的催化剂,得到了均一的生物复合材料^[44]。也有在 MCM-41 中进行环己基乙烯醚(CHVE)的开环聚合反应报道^[45]。

5 阳离子聚合

乙烯基烷基醚是容易进行阳离子聚合的单体。Spange 等^[46]研究了乙烯基醚单体,如 $[\text{ROCH}=\text{CH}_2; \text{R}=\text{—CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{—C}_2\text{H}_5, \text{—C}_2\text{H}_4\text{Cl}, \text{—C}_6\text{H}_{11}]$,以及 2,3-二氢呋喃、*N*-乙烯基咪唑等在 HY 沸石、MCM-41 和 MCM-48 孔道内,由 HY 沸石中的活性质子或者 MCM-41 中吸附的芳基甲基鎓阳离子引发的聚合反应,合成了新型的有机/无机杂化材料。在孔道内的 MCM-41 和 HY 分子筛中,聚合物分子量和聚合物的含量可在一定范围内调整。

6 结束语

截至目前,有关介孔材料内部进行的非自由基聚合反应,已经有大量的文献报道。随着对其聚合机理的深入研究和应用领域的进一步扩大,将加深对介孔材料结构、性能的进一步认识,特别是对聚合后所得聚合物/介孔复合材料的结构、性能的认识,将出现具有新的光、电、磁以及吸附、分离、催化、可控释放等功能的高分子复合材料,进一步扩展介孔材料的应用范围,促进介孔材料的发展。

参考文献:

- [1] Song Y, Li Y H. Prog Chem, 2007, 19(5):659~664.
- [2] 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.
- [3] Mal N K, Fujiwara M, Tanaka Y. Nature, 2003, 421(6921):350~353.
- [4] Shi J L, Hua Z L, Zhang L X. J Mater Chem, 2004, 14(5):795~806.
- [5] Wu C G, Bein T. Science, 1994, 264(5166):1757~1759.
- [6] Maia D J, De Paoli M A, Alves O L, Zarbin A J G, das Neves S. Quim Nova, 2000, 23(2):204~215.
- [7] Sasidharan M, Mal N K, Bhaumik A. J Mater Chem, 2007, 17(3):278~283.
- [8] Feng X M, Yang G, Liu Y G, Hou W H, Zhu J J. J Appl Polym Sci, 2006, 101(3):2088~2094.
- [9] 孟桂花, 王水利, 白妮. 化工新型材料, 2006, 34(1):42~44.
- [10] Anunziata O A, Costa M B G, Sanchez R D. J Colloid Interface Sci, 2005, 292(2):509~516.
- [11] Li N, Li X T, Geng W C, Zhang T, Zuo Y, Qiu S L. J Appl Polym Sci, 2004, 93(4):1597~1601.
- [12] Marquez F, Roque-Malherbe R, Duconge J, del Valle W. Surf Interface Anal, 2004, 36(8):1060~1063.
- [13] Nandi M, Gangopadhyay R, Bhaumik A. Microporous Mesoporous Mater, 2008, 109(1~3):239~247.
- [14] Coutinho D, Yang Z, Ferraris J P, Balkus Jr K J. Microporous Mesoporous Mater, 2005, 81(1~3):321~332.
- [15] He Y, Cheng Q, Pavlinek V, Li C Z, Sahal P. Int J Polym Anal Charact, 2008, 13(1):25~36.
- [16] Cho M S, Choi H J, Ahn W S. Langmuir, 2003, 20(1):202~207.
- [17] Cheng Q L, Pavlinek V, Li C Z, Lengalova A, He Y, Saha P. Mater Chem Phys, 2006, 98(2~3):504~508.
- [18] Cheng Q, Pavlinek V, Lengalova A, Li C, He Y, Saha P. Microporous Mesoporous Mater, 2006, 93(1~3):263~269.
- [19] Nakayama M, Yano J, Nakaoka K, Ogura K. Synth Met, 2002, 128(1):57~62.
- [20] Showkat A M, Lee K P, Gopalan A I, Kim M S, Choi S H, Kang H D. Polymer, 2005, 46(6):1804~1812.
- [21] Lee K P, Showkat A M, Gopalan A I, Kim S H, Choi S H. Macromolecules, 2004, 38(2):364~371.
- [22] Lin V S Y, Radu D R, Han M K, Deng W, Kuroki S, Shanks B H, Pruski M. J Am Chem Soc, 2002, 124(31):9040~9041.
- [23] Shibasaki Y, Nakamura M, Ishimaru R, N. Kondo J, Ueda M. Chem Lett, 2005, 34(5):662~663.
- [24] Kageyama K, Tamazawa J, Aida T. Science, 1999, 285(5436):2113~2115.
- [25] He J, Duan X, Evans D G, Howe R F. J Porous Mater, 2002, 9(1):49~56.
- [26] Wang N, Shi Z X, Zhang J, Wang L. J Compos Mater, 2008, 42(12):1151~1157.
- [27] Nakajima H, Yamada K, Iseki Y, Hosoda S, Hanai A, Oumi Y, Teranish T, Sano T. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2003, 41(24):3324~3332.
- [28] Carrero A, Van Grieken R, Suarez I, Paredes B. Polym Eng Sci, 2008, 48(3):606~616.
- [29] Sano T, Oumi Y. Catalysis Surveys from Asia, 2004, 8(4):295~304.
- [30] Silveira F, Petry C F, Pozebon D, Pergher S B, Detoni C, Stedile F C, dos Santos J H Z. Applied Catalysis a-General, 2007, 333(1):96~106.

- [31] Marques M D V, da Silva O F C, Coutinho A C S L S, de Araujo A S. *Polym Bull*, 2008, 61(4):415~423.
- [32] Li; K T, Weng W T. *J Taiwan Insti Chem Eng*, 2009, 40(1):48~54.
- [33] Balcar H, Sedlacek J, Svoboda J, Zilkova N, Rathousky J, Vohlidal J. *Collect Czech Chem Commun*, 2003, 68(10):1861~1876.
- [34] Wei L, Zhang Y. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2009, 47:1393~1402.
- [35] Lin J, Wang X. *Polymer*, 2007, 48(1):318~329.
- [36] 马兰杰, 杨志强, 党智敏. *绝缘材料*, 2008, 41(2):60~63.
- [37] Cheng C F, Cheng H H, Cheng P W, Lee Y J. *Macromolecules*, 2006, 39(22):7583~7590.
- [38] 张大余, 吴丝竹, 吴刚. *高分子材料科学与工程*, 2006, 22(1):64~67.
- [39] You Y Z, Pan C Y. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2008, 46(5):1730~1737.
- [40] Yoo S, Lunn J D, Gonzalez S, Ristich J A, Simanek E E, Shantz D F. *Chem Mater*, 2006, 18(13):2935~2942.
- [41] 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.
- [42] MacLachlan M J, Aroca P, Coombs N, Manners I, Ozin G A. *Adv Mater*, 1998, 10(2):144~149.
- [43] Kageyama K, Ng S M, Ichikawa H, Aida T. *Macromolecular Symposia*, 2000, 157:137~142.
- [44] Rovira-Truitt R, Patil N, Castillo F, White J L. *Macromolecules*, 2009, 42(20):7772~7780.
- [45] Spange S, Graeser A, Rehak P, Jer C, Schulz M. *Macromol Rapid Commun*, 2000, 21(3):146~150.
- [46] Spange S, Graser A, Muller H, Zimmermann Y, Rehak P, Jager C, Fuess H, Baecht C. *Chem Mater*, 2001, 13(10):3698~3708.

Progress of the Non-free Radical Polymerizations in the Channel of Mesoporous Molecular Sieve

ZHANG Fa-ai¹, SONG Cheng¹, YU Cai-li²

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

Abstract: Mesoporous materials are potentially used in catalysis, absorption and separation. Lately, researchers applied the order channel of the material as microreactor for monomer polymerization. Many polymerizations were carried out within the channel, including free radical polymerization and non-free radical polymerization. The latest 20 year's progress of the non-free radical polymerizations in the channel of mesoporous molecular sieve was reviewed. These polymerizations included the oxidative polymerization, coordination polymerization, condensation polymerization, ring-opening polymerization and ionic polymerization. Some effects on the polymerization and polymer composite were discussed. The application fields of the obtained polymer/mesoporous composites were overlooked.

Key words: Progress; Mesoporous material; Channel; Non-free radical polymerization; Application