

基于气息图案法有序多孔薄膜的制备改性及应用进展

于 冰^{1,2}, 王济磊¹, 丛海林^{1,2}, 李晓红¹, 乔圣林¹

(1. 青岛大学化学化工与环境学院;

2. 青岛大学纤维新材料与现代纺织国家重点实验室培育基地, 青岛 266071)

摘要:有序多孔薄膜在过滤分离、催化、生物医学等领域有重要的应用前景。在众多制膜方法中,气息图案法以其简便易行、制膜效果好、环保等特点得到了广泛关注。科学家们一直致力于采用不同的材料和手段来进一步提高气息图案法多孔薄膜的性能。本文结合了最新的研究状况,探讨了基于气息图案法有序多孔薄膜的制备、改性及应用进展,并对未来的发展方向作出了展望。

关键词:有序多孔薄膜;气息图案法;模板法;微图像

引言

具有有序表面的多孔薄膜因其在众多领域的重要应用,引起人们的广泛关注。作为一种功能材料,有序多孔薄膜可用作催化剂载体^[1]、滤膜^[2]、透析膜^[3]、模板材料^[4,5]、光学材料^[6~10]、生物医学材料^[11~16]和超疏水性表面^[17,18]等。近年来,在众多制备有序多孔薄膜的方法中,气息图案法的发展十分迅猛^[19~23],其方法原理是:在潮湿的环境里,由于溶剂的蒸发作用使得高分子溶液表面的温度降低,使空气中的水蒸气在气液接触面凝结成为水滴(见图 1a);随着溶剂的蒸发,高分子溶液表面不断有小水滴生成,凝结的小水滴分散在聚合物中,它们之间不断相互作用最后排列成规则的六方格子结构(见图 1b);并由于重力作用而下沉(见图 1c);溶剂挥发完全后,小水滴逐渐蒸发,原来小水滴所占据的聚合物部分形成孔洞而成为有序薄膜结构(见图 1d)^[24]。气息图案法相比于传统的制膜方法具有两大突出特点:(1)所使用的模板为最常见的水,简单而环保;(2)它是动态可控的自组装方法,容易通过对成膜材料、添加剂、浓度、温度、湿度等实验条件的控制优化成膜表面的结构参数,从而达到满意的制膜效果^[25]。最近气息图案法不但在多孔薄膜的制备方面得到了广泛的应用,并且在成膜影响因素、成膜改性和应用等方面的研究出现了新的发展和变化,本文将分别针对这些方面的进展作出论述和探讨。

1 气息图案法有序多孔薄膜的制备

气息图案法成膜的影响因素主要有成膜材料、添加剂、浓度、温度、湿度、粘度和风速等。通过控制和调节不同的因素可以改变膜的结构,以满足不同条件下对膜的需求,下面将对制备过程中影响成膜的因素作分类介绍。

1.1 多孔膜材质的选取

对于成膜材料经历了从常见的高聚物(聚苯乙烯、聚乳酸、聚丁二烯、聚苯醚、聚醚酰亚胺等)中选取到通过应用缩聚、活性聚合等方法合成具有特殊结构和优异性能的有机高分子过程。如图 2 所示, Liu 等^[27]采用原子转移自由基聚合法合成的具有特殊支链长度的乙基纤维素接枝聚苯乙烯共聚物为成膜材料,通过气息图案法制备了高度规整的多孔薄膜,可用作模板功能材料制备荧光微图像。Wong 等^[28]合

收稿:2011-01-31; 修回:2011-03-20;

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21004035, 21005042); 山东省优秀中青年科学家科研奖励基金资助项目(BS2010CL014); 山东省自然科学基金资助项目(ZR2010BQ020);

作者简介:于冰(1976—),女,山东青岛人,讲师,博士,研究领域为分析化学和高分子涂层材料;

* 通讯联系人: E-mail: hailincong@163.com.

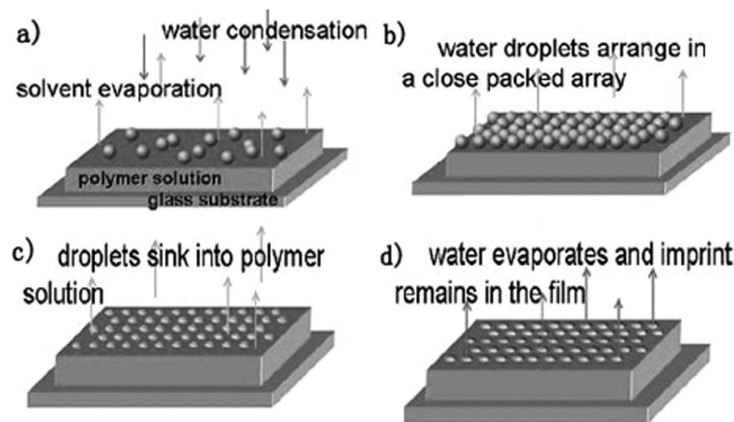
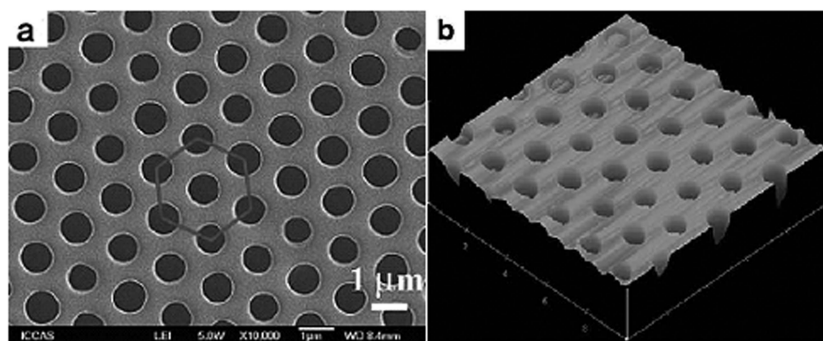
图 1 气息图案法中有序多孔薄膜的形成示意图^[26]

Figure 1 Illustration of the formation of ordered porous film in breath figure method

成了聚乙二醇-甲基丙烯酸甲酯-硅氧烷的无规共聚物并以此为成膜材料制膜,然后又通过溶胶-凝胶过程处理使其进一步交联,可以增强膜的弹性、耐溶剂性和热稳定性等。Tian 等^[29]通过两步法缩聚反应合成的氟化聚酰亚胺为成膜材料,利用气息图案法成功制备了具有耐溶剂、耐高温特性的有序多孔薄膜。Zhang 等^[30]采用逐步聚合方法合成的新型聚芳醚砜酮特种工程塑料为成膜材料制膜,所得有序多孔薄膜的孔结构在 260℃ 下仍保存完好,有望在较高的温度下用作催化剂载体。同时气息图案法所制备的多孔薄膜已经从单一的有机材质发展到有机与金属、有机与无机材料杂化的复合膜。如 Ishii 等^[31]首先由气息图案法制备出六方结构的聚苯乙烯薄膜,再借助化学沉积法镀镍,通过简单剥离形成了有机/金属杂化结构的多孔表面,可用作微流控器件中的电浸润筛网来操控液滴的运动。申等^[32~34]则以聚苯乙烯和正硅酸乙酯分别作为有机物和无机物的模型化合物,通过直接配制它们的混合溶液为铸液,利用气息图案法制备出了有机/无机复合多孔膜。此外,无机、金属或金属氧化物也被成功应用到有序多孔薄膜的制备中,如 Ejima 等^[35]将气息图案法所制备的超支化聚对苯乙炔的多孔有序薄膜置于氮气环境下高温碳化,成功制备了碳的多孔有序薄膜。Yabu 等^[36]在气息图案法所制备的聚苯乙烯有序多孔薄膜上催化镀银后,再经过煅烧去除聚苯乙烯,制得银的有序多孔薄膜。Kon 等^[37]采用以气息图案法制备的六方结构有机多孔膜为模板,在其表面选择性组装二氧化钛纳米粒子后,再通过高温热解去除有机物的办法,制备出了具有高光催化活性的二氧化钛多孔薄膜。

图 2 气息图案法所制备的聚苯乙烯-乙基纤维素共聚物有序多孔薄膜的图像^[27]

(a) SEM, (b) AFM

Figure 2 Images of the ordered porous film of polystyrene-ethyl cellulose copolymer prepared by breath figure method

(a) SEM, (b) AFM

1.2 添加剂的选取

向铸液中添加不同的添加剂如表面活性剂、金属离子、纳米粒子等,一方面可以提高多孔膜的规整

性, 另一方面也可赋予多孔膜不同的性能^[38]。如 Lu 等^[39]向聚苯乙烯溶液中添加一定比例的 TEOS(正硅酸乙酯), 以增加溶液的黏度, 对稳定水滴有利, 进而提高多孔膜的规整性。贾等^[40]以两性共聚物高分子聚十二烷基丙烯酰胺-6-氨基己酸(CAP)作为稳定剂, 制备了具有双层多孔结构的聚苯乙烯多孔薄膜。Wan 等^[41]将聚苯乙烯与聚乙二醇以一定比例混合制备出了具有抗蛋白吸附的多孔薄膜。Fukuhira 等^[42]在聚乳酸中混入磷脂, 以这种天然小分子作为表面活性剂, 获得了具有规整六方结构的孔表面, 这一体系所制备的膜片经细胞实验证明是很好的细胞培养基底。Jiang 等^[43]发现银纳米粒子在气息图案法的制膜过程中存在类似于稳定剂的界面效应, 从而有利于拓宽成膜材料的选取范围并有望在较干燥的条件下制备有序多孔薄膜。

1.3 外界条件(温度、湿度、风速等)的影响

在气息图案法成膜过程中通过调节温度、湿度、风速等制备条件可用来控制成膜的孔径、孔隙率、规整度等参数, 以适应不同应用条件下对膜结构的需求。如图 3 所示, 在制膜过程中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型变为椭球型, 所形成的孔结构也相应变为椭圆形^[44]。除采用表面吹扫的方法可获得具有特殊孔形的多孔膜外, 在制膜过程中以不同方式拉伸或收缩粘弹性成膜材质, 也可获得椭圆形、长方形、正方形、三角形、哑铃形、梯形、菱形、条形等多种形状的表面孔洞, 从而使其在微小颗粒制备、细胞培养等领域具有更广阔的应用前景^[45, 46]。此外, 制膜时较低的温度和较高的湿度有利于铸液表面水滴的生长, 使多孔膜孔径变大、空隙率变小, 而较大风速则不利多孔膜表面规整度的提高^[47]。

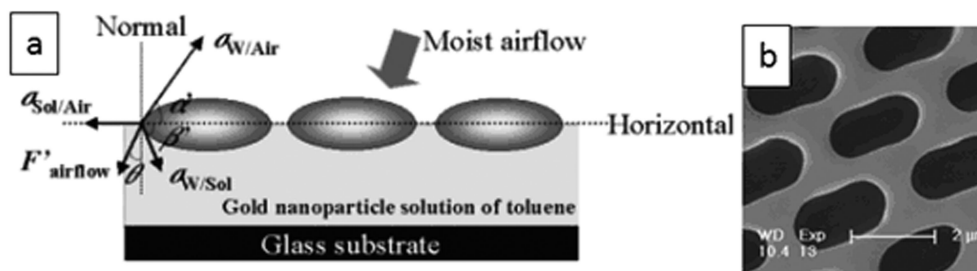


图 3 气息图案法中气流吹扫对薄膜孔洞形貌的影响示意图^[44]

(a) 水珠受力分析图, (b) 所得椭圆孔洞结构 SEM 照片

Figure 3 Illustration of the influence of air flow to porous structure of film in breath figure method

(a) Force analysis, (b) SEM image of the obtained oval porous structure

2 气息图案法有序多孔薄膜的改性

多孔薄膜基本成型后可以通过光交联反应、热处理或等离子体处理对其进行改性, 改变膜表面的结构、形态、化学组成等来获得不同的性能^[48]。如图 4 所示, Li 等^[49]通过气息图案法制备了一种含光敏基团的聚苯乙烯-丙烯酸嵌段共聚物多孔膜, 经紫外光照射后, 不但薄膜的抗溶解能力和热稳定性有了明显提高, 而且实现了膜表面由疏水性到亲水性的转变, 极大地改变了多孔膜的表面润湿性能。Munoz-Bonilla 等^[50]以聚苯乙烯和其三嵌段共聚物的混合液为铸液制备多孔薄膜, 然后进行热处理, 发现在热处理过程中膜表面的化学组成和亲疏水性可以通过温度控制, 同时膜的表面形态和结构也可以实现由洞状到突起状的可逆性转变。

另外, 也可通过表面修饰的办法, 利用表面接枝改性技术在多孔膜的表面引入不同的化合物或基团。如 Nystrom 等^[51]以聚苯乙烯为铸液制膜, 然后在保持膜表面形态不变的情况下, 通过表面接枝改性技术对膜表面进行修饰, 首先通过表面环氧化反应引入环氧基团, 再利用环氧基团和生物分子间的官能团反应进行表面改性, 从而获得具有生物功能的多孔表面结构。Ke 等^[52]则以聚苯乙烯-甲基丙烯酸羟乙酯嵌段共聚物的溶液为铸液制膜, 然后用苯醌和乙醇混合液在室温下处理使羟基主要分布于孔表面, 再通过表面引发的原子转移自由基聚合反应使含糖单体被选择性的接枝于孔内, 研究了其与蛋白质之间的相互

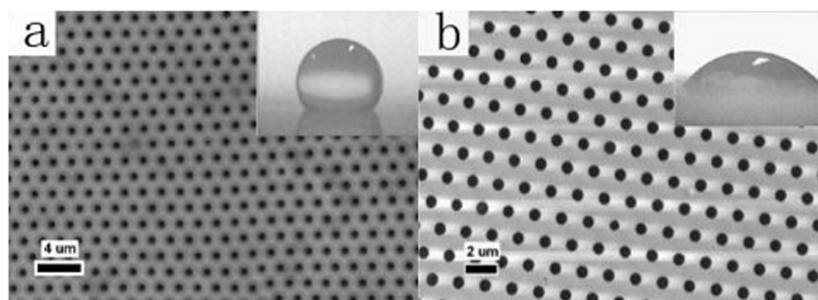


图 4 UV 辐照交联改性前后的光敏有序多孔薄膜接触角的变化^[49]

(a) 交联前, (b) 交联后

Figure 4 Contact angle change of the photosensitive ordered porous film during UV crosslinking modification

(a) Before crosslinking, (b) After crosslinking

作用,并制备了含蛋白质图案的功能表面。

此外,通过自组装和模板技术,可将功能性的纳米粒子、微球等填装在薄膜的孔洞中,从而达到对所制备多孔膜修饰改性的目的。如何等^[53]以单羧基封端的聚苯乙烯的二硫化碳溶液为铸液通过气息图案法制备多孔膜,然后用聚甲基丙烯酸甲酯微球进行填充,制得有序排列的微球可用于制备生物芯片。Cheng 等^[54]以聚苯乙烯-聚乙炔-聚丁烯的嵌段共聚物的溶液为铸液制备多孔膜,并通过装填不同性质的微球制备出了高性能的 DNA 探针阵列。

3 气息图案法有序多孔薄膜的应用

采用气息图案法可以直接制备出一些具有特殊结构性能的多孔薄膜,在催化剂、传感器、过滤分离、光电器件、生物医学等方面均有重要应用。如 Kon 等^[55]将乙酰丙酮锌与聚阴离子复合物混合作为铸液通过气息图案法制膜,然后经热处理使有机物分解,制得了氧化锌有序多孔膜,其相对于无序的氧化锌薄膜具有更高的光催化活性。申等^[56]采用气息图案法制备的具有六方孔结构的聚甲基丙烯酸甲酯/正钛酸四丁酯杂化膜为前驱体膜,经气相水热和热裂解处理制备了 TiO_2 有序多孔薄膜,显著提高了 TiO_2 薄膜的光化学响应速度。Connal 等^[57]将螺吡喃功能高分子与丙烯酸共聚制得高聚物,并以此为成膜材料制备出感光性多孔薄膜,经测试这种膜对钡离子具有很好的吸附作用,有望制备出金属离子传感器。Tanaka 等^[58]以己内酯和丙烯酸酰胺共聚物的混合液为铸液,气息图案法制备的有序多孔薄膜可用于血液中白血球的选择性分离。Bolognesi 等^[59]通过一种含茆基的聚苯乙烯共聚物溶液为铸液,由气息图案法制备得光致发光有序多孔薄膜,在制备发光器件方面有重要的应用前景。

气息图案法多孔薄膜的另一个重要应用是作为模板用于填充制备功能材料的阵列和微图像。如图 5 所示, Ma 等^[60]通过气息图案法制备的聚苯乙烯-聚丙烯酸共聚物与二茂铁的杂化多孔膜为模板,通过光化学交联、热解和化学气相沉积法(CVD)制备出了具有特殊结构的碳纳米管阵列。Wan 等^[61]利用聚苯乙烯微球在气息图案法所制备的聚合物多孔薄膜上的选择性自组装,制备了高度有序的微球阵列。Galeotti 等^[62]以聚苯乙烯为成膜材料制备的多孔膜为模板,通过浇铸硅橡胶预聚物并固化交联的方式,制备了硅橡胶的微图像,并以该微图像为二次模板,通过印章法制备了青色素标记的寡核苷酸荧光微图像。Yabu 等^[63]则以聚苯乙烯与聚丙烯酰胺衍生物的混合溶液为铸液所制备的有序多孔薄膜为模板,经过铂/铅金属喷溅、热处理和模板剥离,成功制备了含微褶皱结构的合金微图像。

此外,气息图案法还可被用来制备具有各种功能的微结构,如纳米针垫、微环、凸点、微透镜等。如图 6 所示,贾等^[40]利用气息图案法制备了具有双层多孔结构的聚苯乙烯薄膜,并对其表层进行剥离,膜的结构由球形孔洞变成针垫阵列,可用来制备超疏水表面。同时,该课题组以所制备的针垫阵列为模版,通过填充硅橡胶的预聚物经聚合后去除模板,便可获得有序微透镜阵列,这种微透镜阵列具有多重显影功能,可以用作光学器件。Shimomur 等^[64]以一定浓度的聚碳酸酯与两亲性聚丙烯酰胺衍生物的混合溶液为

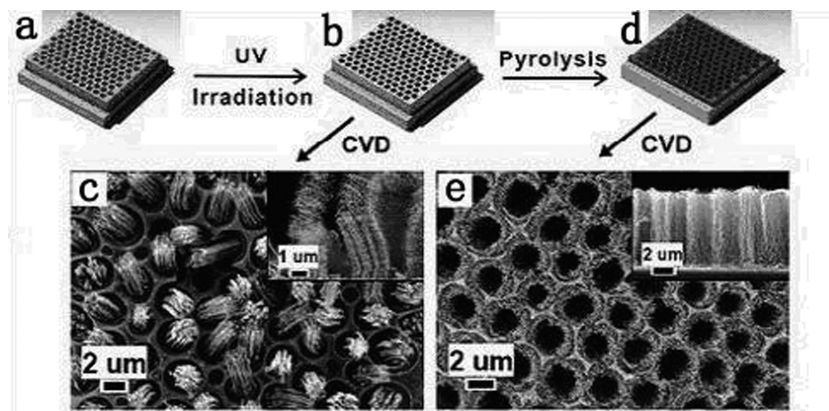


图5 基于气息图案法有序多孔薄膜在制备碳纳米管阵列中的应用示意图^[60]

(a) 聚合物/二茂铁的杂化多孔膜,

(b) 紫外辐照交联膜, (c) 所得孤立碳纳米束阵列 SEM 照片, (d) 热解膜, (e) 所得六方碳纳米束阵列 SEM 照片

Figure 5 Illustration of the application of breath figure based ordered porous film in fabrication of aligned CNT bundles

(a) Polymer/ferrocene hybrid porous film, (b) UV crosslinked film, (c) SEM image of the obtained isolated

CNT bundles, (d) pyrolyzed film, (e) SEM image of the obtained hexagonal CNT bundles

铸液制得多孔双层薄膜,再通过热处理后对其表层进行剥离,发现在不同的温度下剥离会得到不同的膜结构,在 130℃ 时得到微环结构,在 190℃ 时为凸点状结构,这些微结构在微电极、光子晶体制备等领域有重要的应用前景。

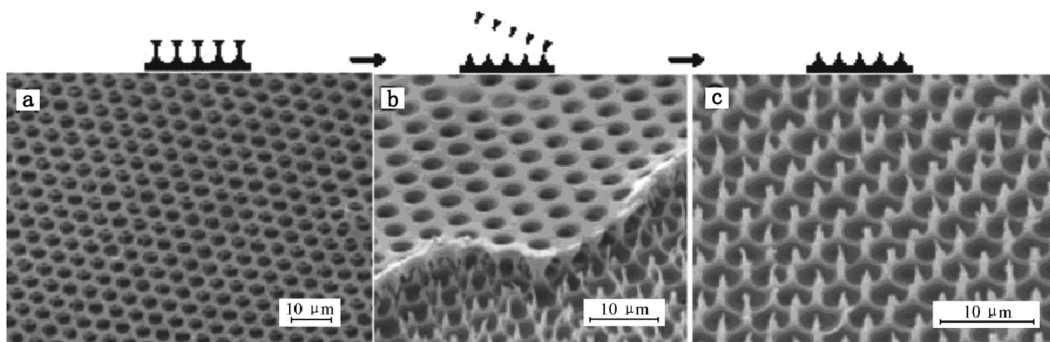


图6 基于气息图案法有序多孔薄膜在制备纳米针垫阵列中的应用示意图^[40]

(a) 剥离前的多孔膜, (b) 成剥离状态的多孔膜, (c) 剥离后的纳米针垫阵列膜

Figure 6 Illustration of the application of breath figure based ordered porous film in fabrication of pincushion array

(a) Ordered porous film before peeling; (b) Ordered porous film under peeling; (c) Obtained pincushion array after peeling

4 总结与展望

气息图案法以其自身的优越性已成为诸多领域制备有序多孔薄膜的首选方案之一,但是要达到实用化、应用化的目的,我们应从以下几个方面努力:

(1) 气息图案法是一种水滴自组装的动态过程,在制备过程中经常存在缺陷且孔径分布不均一,孔洞尺寸相对较大。如何进一步优化实验条件,制备大面积、无缺陷且具有均一纳米级孔洞尺寸的规整多孔膜是目前研究的重点和难点;

(2) 随着制膜工艺的不断发展和进步,要进一步提高所制备多孔膜的有序性,考察成膜材料和工艺条件对膜性能的影响机理,细化膜的表面改性过程,同时加大对多孔膜应用探索的力度,争取早日从实验室探索阶段过渡到工业化批量生产实用阶段。

因此,我们应该始终以实用化、功能化为目标,在逐渐完善已有工艺技术从而促进其向工业转化的同

时,不断探索开发新型成膜材料、成膜工艺和改性方法,以期利用气息图案法制备出有序性更高、功能性更新、应用性更强的有序多孔薄膜。科学工作者应积极参与这一领域的研究,发挥各自的专长,为气息图案法制备多孔薄膜的应用和发展作出贡献。

参考文献:

- [1] Deng H, Gin D L, Ryan C S. *J Am Chem Soc*, 1998, 120, 3522~3523.
- [2] Franks G V. *J Colloid Interface Sci*, 2005, 292, 598~603.
- [3] 杨振生,李凭力,常贺英,等. *高分子通报*, 2005, 3, 123~127.
- [4] De Boer B, Stalmach U, Nijland H, et al. *Adv Mater*, 2000, 12(21), 1581~1583.
- [5] Connal L A, Qiao G G. *Adv Mater*, 2006, 18(22), 3024~3028.
- [6] Park M S, Kim J K. *Langmuir*, 2005, 21(24), 11404~11408.
- [7] Yabu H, Shimomura M. *Langmuir*, 2005, 21(5), 1709~1711.
- [8] Ghannam L, Garay H, Francois J, et al. *Macromol Chem Phys*, 2007, 208(13), 1469~1479.
- [9] Liu C H, Gao C, Yan D Y. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46(22), 4128~4131.
- [10] Erdogan B, Song L, Wilson J N, et al. *J Am Chem Soc*, 2004, 126, 3678~3679.
- [11] Beattie D, Wong K H, Williams C, et al. *Biomacromolecules*, 2006, 7(4), 1072~1082.
- [12] Tanaka M, Nishikawa K, Okubo H, et al. *Colloid Surf A*, 2006, 284, 464~469.
- [13] Sunami H, Ito E, Tanaka M, et al. *Colloid Surf A*, 2006, 284, 548~551.
- [14] Yamamoto S, Tanaka M, Sunami H, et al. *Surf Sci*, 2006, 600(18), 3785~3791.
- [15] Ke B B, Wan L S, Zhang W X, et al. *Polymer*, 2010, 51, 2168~2176.
- [16] Tull E J, Bartlett P N, Ryan K P. *Langmuir*, 2007, 23, 7859~7873.
- [17] Yabu H, Takebayashi M, Tanaka M, et al. *Langmuir*, 2005, 21(8), 3235~3237.
- [18] Bormashenko E, Schechter A, Stanevsky O, et al. *Macromol Mater Eng*, 2008, 293, 872~877.
- [19] 陶长元,刘弘炜,杜军,等. *功能材料*, 2007, 38, 2040~2142.
- [20] 田野,施艳芳,曾一鸣,等. *膜科学与技术*, 2005, 25(5), 78~84.
- [21] 赵晓勇,蔡晴,石柱欣,等. *膜科学与技术*, 2004, 24(2), 1~6.
- [22] 田野,施艳芳,丁怀宇,等. *功能高分子学报*, 2005, 18(3), 414~419.
- [23] 王丽华,韩旭彤,田野,等. *天津工业大学学报*, 2008, 27(3), 22~24.
- [24] 肖卫涛,张治军. *化学进展*, 2009, 21(6), 1299~1303.
- [25] 孙巍,唐越超,计剑. *高等学校化学学报*, 2007, 28(8), 1388~1392.
- [26] Galeotti F, Chiusa I, Morello L, et al. *Eur Polym J*, 2009, 45, 3027~3034.
- [27] Liu W Y, Liu R G, Li Y X, et al. *Polymer*, 2009, 50, 2716~2726.
- [28] Wong K H, Stenzel M H, Duvall S, et al. *Chem Mater*, 2010, 22, 1878~1891.
- [29] Tian Y, Liu S, Ding H Y, et al. *Polymer*, 2007, 48(8), 2338~2344.
- [30] Zhang Y Q, Tian Y, Wang L H. *J Appl Polym Sci*, 2008, 109(3), 1524~1528.
- [31] Ishii D, Yabu H, Shimomura M. *Chem Mater*, 2009, 21, 1799~1801.
- [32] 申延明,吴静,卢欣,等. *高等学校化学学报*, 2009, 30(7), 1464~1468.
- [33] 田野,施艳芳,曾一鸣,等. *膜科学与技术*, 2005, 25(5), 78~84.
- [34] 王赓胤,冒银道,王德艳,等. *化学进展*, 2008, 20, 105~116.
- [35] Ejima H, Iwata T, Yoshie N. *Macromolecules*, 2008, 41(24), 9846~9848.
- [36] Yabu H, Hirai Y, Shimomura M. *Langmuir*, 2006, 22(23), 9760~9764.
- [37] Kon K, Nakajima K, Karthaus O. *J Surf Sci Nanotechnol*, 2008, 6, 161~163.
- [38] Sun W, Shao Z, Ji J. *Polymer*, 2010, 51, 4169~4175.
- [39] Lu M H, Zhang Y. *Adv Mater*, 2006, 18, 3094~3098.
- [40] 贾若琨,杨莹,罗娟,等. *应用化学*, 2010, 27(9), 1046~1049.
- [41] Wan L S, Ke B B, Li X K, et al. *Sci China Ser B*, 2009, 52(7), 969~974.
- [42] Fukuhira Y, Kitazono E, Hayashita T, et al. *Biomaterials*, 2006, 27, 1797~1802.
- [43] Jiang X L, Zhou X F, Zhang Y, et al. *Langmuir*, 2010, 26(4), 2477~2483.
- [44] Li J, Peng J, Huang W H, et al. *Langmuir*, 2005, 21(5), 2017~2021.
- [45] 林松竹,贾若琨,杨莹,等. *应用化学*, 2010, 27(3), 272~275.
- [46] Nishikawa T, Nonomura M, Arai K, et al. *Langmuir*, 2003, 19(15), 6193~6201.

- [47] Xu Y, Zhu B K, Xu Y Y. *Polymer*, 2005, 46(3): 713~717.
- [48] 黄健, 王晓琳. *高分子通报*, 2005, 6: 16~21.
- [49] Li L, Chen C K, Zhang A J, et al. *J Colloid Interface Sci*, 2009, 331: 446~452.
- [50] Munoz-Bonilla A, Ibarboure E, Papon E, et al. *Langmuir*, 2009, 25(11): 6493~6499.
- [51] Nystrom D, Malmstrom E, Hult A, et al. *Langmuir*, 2010, 26(15): 12748~12754.
- [52] Ke B B, Wan L S, Xu Z K. *Langmuir*, 2010, 26(11): 8946~8952.
- [53] 何本桥, 李建新, 边栋材. *功能材料*, 2009, 40(8): 1379~1380.
- [54] Cheng J T, Li J, Chen N G, et al. *Proceedings of the 13th International Conference on Biomedical Engineering*, 2009, 23(2): 842~845.
- [55] Kon K, Brauer C N, Hidaka K, et al. *Langmuir*, 2010, 26(14): 12173~12176.
- [56] 申延明, 刘丹, 吴静, 等. *无机材料学报*, 2010, 25(5): 485~489.
- [57] Connal L A, Franks G V, Qiao G G. *Langmuir*, 2010, 26(13): 10397~10400.
- [58] Tanaka M, Takebayashi M, Miyama M, et al. *Bio-Med Mater Eng*, 2004, 14: 439~446.
- [59] Bolognesi A, Galeotti F, Giovanella U, et al. *Langmuir*, 2009, 25(9): 5333 - 5338.
- [60] Ma C Y, Zhong Y W, Li J, et al. *Chem Mater*, 2010, 22: 2367~2374.
- [61] Wan L S, Lv J, Ke B B, et al. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2010, 2(12): 3759~3765.
- [62] Galeotti F, Chiusa I, Morello L, et al. *Eur Polym J*, 2009, 45: 3027~3034.
- [63] Yabu H, Matsuo Y, Ijio K, et al. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2010, 2(1): 23~27.
- [64] Yabu H, Shimomura M. *Langmuir*, 2006, 22(11): 4992~4997.

Fabrication, Modification and Application Progress of Ordered Porous Films Based on Breath Figure Method

YU Bing^{1,2}, WANG Ji-Lei¹, CONG Hai-Lin^{1,2}, LI Xiao-Hong¹, QIAO Sheng-Lin¹

(¹. College of Chemical and Environmental Engineering, Qingdao University; ². Laboratory for New Fiber Materials and Modern Textile, Growing Base for State Key Laboratory, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Abstract: Ordered porous films have important applications in many fields such as separation, catalyze, and biomedical engineering. The breath figure (BF) method, featuring in simple, effectual and environmental, has attracted extensive attentions in the numerous film preparation methods. Scientists have devoted themselves to the performance improvement of the BF method by making porous films with new materials and techniques. According to the latest research developments, the fabrication, modification and application progress of the BF based ordered porous films is reviewed in this article.

Key words: Ordered porous film; Breath figure method; Templating method; Micropattern