

有机 - 无机杂化多孔膜的制备

张科, 陈永明*

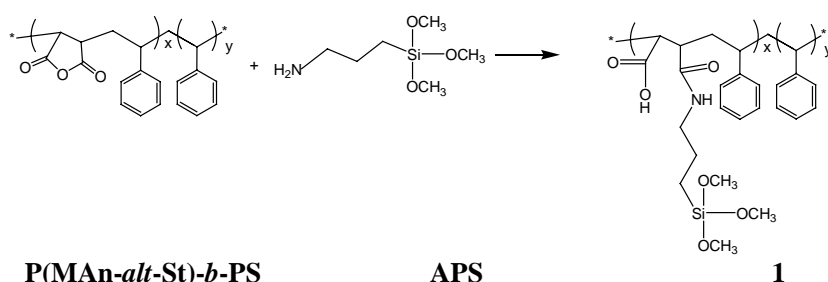
中国科学院化学研究所, 高分子物理与化学国家重点实验室, 北京 100080

关键词: 多孔膜材料, 自组装, 有机 - 无机杂化, 嵌段共聚物

多孔膜材料具有极为重要的应用价值, 已成为近年的一个研究热点。由于其特殊的结构特征, 可以广泛的应用于膜材料、光电子学、催化、以及生物医学等方面。一般说来, 多孔材料的制备需要以模板为基础, 所需的模板可以通过两种方法得到。一是 Down-sizing 方法, 例如精密的机械加工或利用激光等宏观方法, 可以制得所需的模板, 但该方法对技术的要求极高且花费巨大。二是 Bottom-up 方法, 即利用表面活性剂、嵌断聚合物等物质进行自组装, 也可得到所需的模板, 但该模板的除去又成为问题。1994 年, Francois 等^[1]利用嵌段共聚物溶液, 在高湿度条件下制得了“蜂窝孔”状多孔材料。随后的大量研究证明该方法操作简单, 可适用物质广泛, 已成为制备多孔材料的重要方法。其原理可概述为: 高湿度条件下, 易挥发溶剂的挥发造成溶液表面温度的下降, 空气中的水分在溶液表面冷凝成很小的液滴, 聚合物以此为模板进行组装, 待溶剂和水挥发完全后, 即得到规整六方堆积的蜂窝孔状多孔膜材料。但现有方法多是基于有机聚合物, 生成的多孔膜热稳定性和耐溶剂性质就受到影响。我们组最近发展了一种在聚合物聚集体中进行溶胶凝胶化反应的新方法^[2], 即反应性嵌段聚合物先在溶液中进行自组装, 再在聚集体内部进行原位的溶胶凝胶反应, 得到了有机 - 无机杂化的稳定纳米颗粒。本文报道一种有机聚合物原位和硅偶联剂反应生成的反应性聚合物, 通过水蒸气形成有机 - 无机杂化交联的新型多孔膜的方法。

参照文献^[3], 利用可逆加成 - 断裂链转移自由基聚合 (RAFT) 方法合成了嵌段共聚物 P(MAn-*alt*-St)-*b*-PS, 该聚合物含有反应性基团—马来酸酐基团, 可以方便的被改性成其它功能性聚合物。本文利用三甲氧基硅丙胺 (APS) 和聚合物的

酸酐反应，合成了含有可以进行溶胶凝胶反应的聚合物 1，反应示意图见 Scheme 1。聚合物 1 含有可进行溶胶凝胶反应的官能团 - 三甲氧基硅，这里采用这种聚合物来制备有序多孔有机 - 无机杂化膜。



Scheme 1

配制 6mg/ml 的 P(MAn-*alt*-St)₁₀₀-*b*-PS₁₅₇ 的 CHCl₃ 溶液，加入等摩尔量（相对于马来酸酐单元数）的 APS，反应 2h。在 25 °C、湿度为 92% 条件下，取反应液 50 μl 滴膜于玻璃基板上。待 CHCl₃ 挥发完全后，得到了大范围内规整六方堆积的蜂窝孔状多孔材料，孔径约为 2 μm。Fig. 1a 为其扫描电镜（SEM）图。将所得孔状材料浸泡于 pH 1 的 HCl 水溶液 24h，以使三甲氧基硅基团充分水解交联后，得到了有机 - 无机杂化的多孔材料。浸泡该杂化材料于 CHCl₃ 中 24h，SEM（Fig. 1b）图清楚表明其形貌几乎未发生变化，表明该膜对有机溶剂稳定，说明薄膜被交联反应所固定。

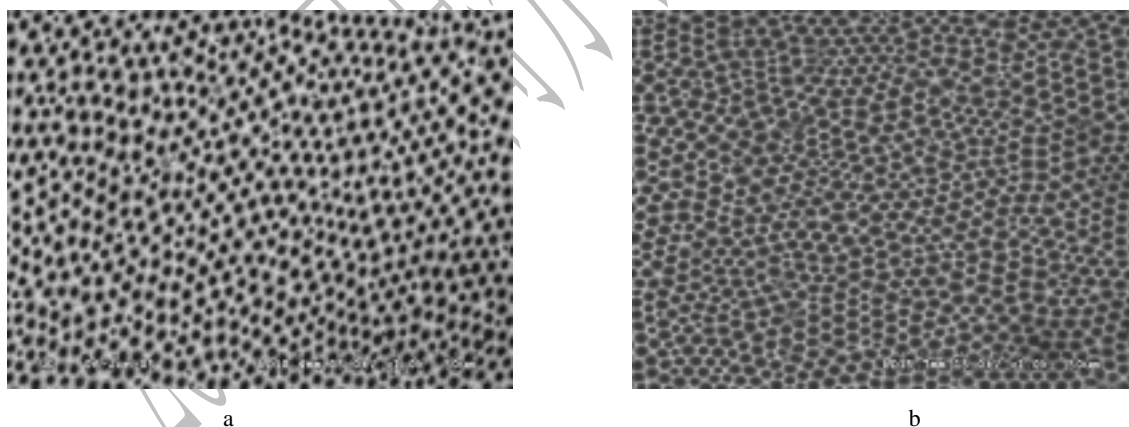


Fig. 1. SEM image of the honeycomb patterned structure formed by polymer 3. (temperature 25 °C, humidity 92%, spreading volume 50 μl). a. before dipping in CHCl₃; b. after dipping in CHCl₃ for 24h.

本文利用原位形成的反应性聚合物 1 制备了有机 - 无机杂化蜂窝孔状多孔膜材料, 该多孔膜具有优异的结构稳定性和抗溶剂性, 可望具有重要的应用价值。

致谢

感谢中国科学院和国家自然科学基金会 (50473056) 的支持。

参考文献

- [1] G. Widawski, M. Rawiso, B. Francois. *Nature* 1994, 369(2): 387.
- [2] J. Z. Du, Y. M. Chen, Y. H. Zhang, C. C. Han, K. Fischer, M. Schmidt. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125: 14710. J. Z. Du, Y. M. Chen. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43: 5084.
- [3] M. Q. Zhu, L. H. Wei, M. Li, L. Jiang, F. S. Du, Z. C. Li, F. M. Li. *Chem. Commun.* 2001, (4), 365.

Preparation of Organic-Inorganic Hybrid Porous Membrane

Ke Zhang, Yongming Chen

(Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Keywords: Porous membrane; self-assembly; organic-inorganic hybrid; block copolymers.

A novel organic-inorganic hybrid honeycomb-patterned porous membrane was prepared using the breath-figure method in this article. The results show that this porous material has good structure stability to organic solvent.