

呼吸图案法制备高分子有序多孔膜的研究进展

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2023.05.007

刘文勇^{1,2} 林先长^{1,2}

1. 湖南工业大学

包装与材料工程学院

湖南 株洲 412007

2. 湖南工业大学

生物质纤维功能材料湖南

省重点实验室

湖南 株洲 412007

摘要: 主要综述了呼吸图案法制备高分子有序多孔膜的国内外研究进展,分析了多孔膜的形成过程和机理;着重讨论了环境湿度、非水气氛、溶剂种类、聚合物浓度、温度、基底和聚合物结构等因素,对呼吸图案法制备有序多孔膜的形貌和孔径尺寸的影响;分析了呼吸图案法制备有序多孔膜的改进方法以及有序多孔膜的应用,并对其未来的发展提出了展望。有序多孔膜的形成机理、纳米级小孔径的制备、大面积有序多孔膜的制备以及多孔膜智能化,将是呼吸图案法制备高分子有序多孔膜的主要研究方向。

关键词: 呼吸图案法; 多孔膜; 孔结构; 规整性; 影响因素

中图分类号: TB324

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2023)05-0046-15

引文格式: 刘文勇,林先长.呼吸图案法制备高分子有序多孔膜的研究进展[J].包装学报,2023,15(5):46-60.

高分子有序多孔膜是一种具有排列规整孔结构的多孔膜,其在分离、细胞培养和催化等领域有着广阔应用前景。有序多孔膜中的规整排列孔结构是决定其性能的关键,其形成与制备方法紧密相关。然而现有常用的制备方法(光刻蚀法、软刻蚀法、模板法等)存在成本高、制备过程较复杂等问题,大大限制了它的发展与应用。一种基于水滴模板的方法——呼吸图案(breath figure, BF)法,它是以前水滴为模板,首先水蒸气冷凝成水滴,然后水滴生长并形成有序排列,最后水滴挥发得到有序多孔膜。呼吸图案法以可自发除去的小水滴作为图案化结构模板,能快速高效生成规整的有序多孔结构。呼吸图案法由 J. Aitken^[1]发现,后来 G. Widawski 等^[2]首次利用 BF 法制备了规整有序的聚苯乙烯(polystyrene, PS)多孔膜。自此,BF 法备受研究者关注。根据呼吸图案法中湿度的来源情况,可将

呼吸图案法分为静态法和动态法两种。其中,静态呼吸图案法的湿度由环境氛围提供,而动态呼吸图案法则由人为控制提供动态湿度气流。无论是静态法还是动态法,溶液是否能够稳定水滴是有序多孔膜形成的关键。在多孔膜形成过程中,各种宏观因素和微观因素均可影响最终形成的孔结构。因此,可通过调节影响因素来调控多孔膜的形貌和孔径尺寸,以得到规整的图案化结构。

本文主要阐述有序多孔膜的形成过程及机理,分析讨论了影响有序多孔膜形成的因素和呼吸图案法制膜的改进方法。

1 呼吸图案法制备高分子有序多孔膜的机理

BF 的形成过程是一个复杂的热力学和动力学过

收稿日期: 2023-05-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52173097); 湖南省自然科学基金资助项目(2022JJ30228); 湖南省教育厅科学研究基金资助项目(20A156)

作者简介: 刘文勇(1979-),男,湖南邵阳人,湖南工业大学教授,博士生导师,主要从事绿色高分子材料研究,

E-mail: liuwenyong@hut.edu.cn

程, 且影响因素众多。因此, 呼吸图案法制备有序多孔膜的机理尚未获得统一结论。尽管如此, 有关固体基板上形成高分子多孔膜的机理, 一般普遍认为,

高分子物质的性质及其及时沉淀是多孔膜形成高度有序结构的关键因素^[3-4]。BF 法制备高分子有序多孔膜的形成过程如图 1 所示。

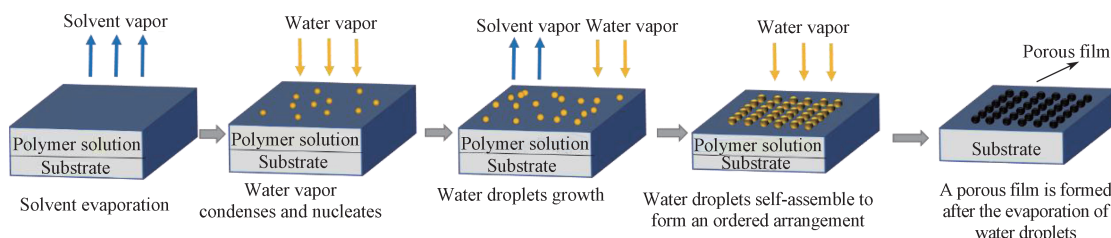


图 1 多孔膜形成机制示意图

Fig. 1 Mechanism of porous membrane preparation

选用高蒸气压、低沸点、与水不溶的有机溶剂(通常为二硫化碳(CS_2)、二氯甲烷(dichloromethane, DCM)、三氯甲烷(trichloromethane, TCM)、甲苯等)溶解高分子物质, 配置一定浓度的高分子溶液; 在一定的湿度条件下将溶液浇铸到固体基板上, 溶剂的快速挥发导致溶液表面温度降低, 从而导致溶液周围的水蒸气凝聚成核; 成核后的水滴生长逐渐变大, 在 Marangoni 对流、空气流动和毛细管效应等驱动力的作用下, 自组装形成有序排列; 最后, 待溶剂和水滴完全挥发, 在薄膜上形成有序多孔结构。此形成过程中, 水滴充当有序排列的模板。为了阐明 BF 法制备高分子有序多孔膜的形成机理, 必须先理解水滴有序排列的形成过程。一般认为, 在此过程中, 水滴经历成核、生长和聚集 3 个阶段。

水滴成核是形成水滴阵列的第一步^[4], 可能会发生均相成核和非均相成核两种不同类型的成核^[5]。均相成核发生在冷液体表面附近的气相中, 非均相成核发生在液/气界面中。水滴的成核是一个随机过程, 但与环境湿度和溶液表面张力紧密相关^[6-7]。

水滴成核后, 继而凝聚生长, 其大致经历 3 个阶段: 初始阶段、交叉阶段和聚结阶段^[4]。在初始阶段, 水滴的生长由单个水滴的行为控制。随着有机溶剂不断挥发, 水滴持续增长。水滴生长一段时间后, 水滴发生相互接触, 此时即为水滴聚结阶段。而发生在单个水滴生长和水滴聚结生长之间的过渡阶段^[8], 即为交叉阶段。

研究表明, 水滴的直径 D 与其生长时间 t 紧密相关, 在早期两者符合 $D \sim kt^{\frac{1}{3}}$ (k 为常数) 的关系, 在后期则符合 $D \sim kt$ 的关系^[9]。在水滴生长过程中, 一般认为 Marangoni 对流、空气流动和毛细管效应等驱动力, 促使水滴自组装形成有序排列^[10]。也有研

究者认为, 水滴的有序排列是由于溶液表面形成的气流和对流、挥发的溶剂或水滴之间相互吸引或排斥的平衡作用造成的^[11]。因此, 虽然水滴是随机成核, 但是水滴生长过程中的驱动力会促使水滴自组装形成有序排列。

在 BF 法中, 当有机溶剂中加入高分子物质后, 若高分子物质在溶液和水的界面处及时发生沉淀, 则可包裹水滴, 以阻止水滴的聚结, 从而利于水滴有序增长^[12]。待水滴进一步蒸发后, 留下水滴印记, 则可在高分子薄膜中形成有序多孔结构, 其具体过程如图 2 所示。若高分子无法及时沉淀包裹水滴, 水滴的持续生长将导致水滴相互合并, 则无法形成规则多孔结构。因此, 高分子的及时沉淀是有序多孔结构形成的关键因素。

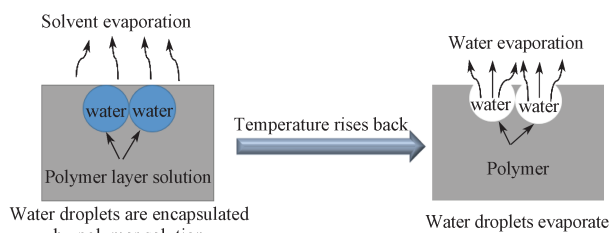


图 2 孔结构形成机制

Fig. 2 Formation mechanism of pore structure

Liu W. Y. 等^[13] 为了进一步阐明有序多孔膜的形成过程, 采用光学显微镜, 直接观察不含聚合物的 CS_2 纯挥发性溶剂表面上水滴排列的形成过程。在此研究中, 观察了初始、中间、后期、凝聚、聚集和水滴蒸发等 6 个不同阶段的水滴生长变化过程。在聚结之前, 水滴生长遵循单个水滴生长机制, 其具体过程如图 3 所示 (B. V. Elsevier 版权所有, 经 Liu W. Y. 等同意改编)。在溶剂开始挥发后 41~90 s, 捕获到水滴阵列、水滴有序排列、水滴局部聚集和水滴蒸发

等过程。在此水滴生长排列过程中发现了一些缺陷,如大水滴、水滴空位和不规则边界。还发现水滴的快速运动,证实溶剂中存在强对流,其可促进水滴重新排列,从而形成更有序的水滴排列。此过程中,高度有序的水滴阵列只需要潮湿氛围,不需要潮湿的气流,这些结果有助于阐明有序多孔膜的形成机理。

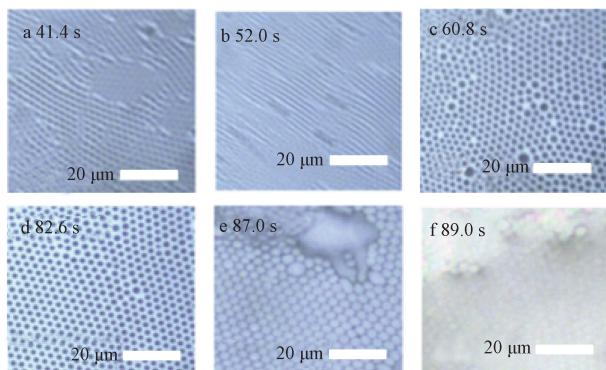


图3 水滴形成过程中不同时刻的显微镜图

Fig. 3 Microscopic view of water droplet formation

此外, BF 法还可制备多层有序孔结构。有研究报道^[11], 形成有序多孔膜单层还是多层结构主要取决于有机溶剂的密度。若水滴的密度小于溶剂的密度, 水滴只能悬浮在溶液表面, 待水滴和溶剂完全挥发后只能得到有序单层孔。若水滴的密度大于溶剂的密度, 水滴能沉入到溶液中, 水滴凝结生长有序排列, 最终形成有序多层孔。然而, A. Bolognesi 等^[14]认为, 有序多孔膜单、多层孔结构形成的原因除了与密度有关之外, 还与溶液的表面张力、水的表面张力、水与溶液之间的界面张力有关, 并可用关系式(1)来解释。

$$z_0 = \frac{\gamma_w - \gamma_{w/s}}{\gamma_s}, \quad (1)$$

式中: z_0 为球形水滴中心与溶液表面之间距离; γ_w 为水的表面张力; $\gamma_{w/s}$ 为水和溶液的界面张力; γ_s 为溶液的表面张力。

当 $-1 < z_0 < 1$ 时, 形成单层有序多孔膜; 当 $z_0 > 1$ 时, 水滴进入溶液中, 可形成多层有序多孔膜; 当 $z_0 < -1$, 无法成孔。依据此理论, 以 CS_2 为溶剂成功制备了 PS 单层和多层有序多孔结构。

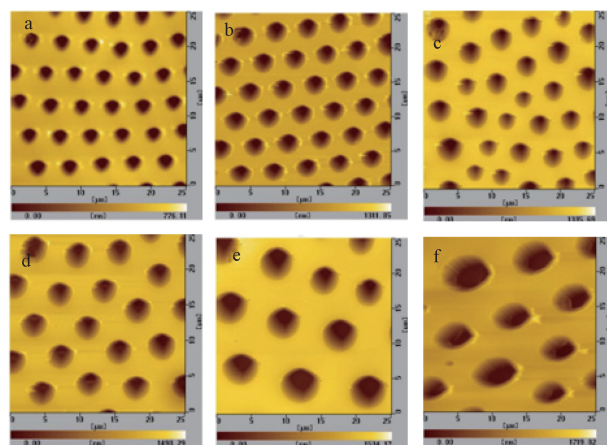
总之, BF 法制备有序多孔膜的过程是一个复杂的动力学和热力学过程, 水滴的有序排列和模板化作用是形成规则多孔结构的根本原因。实验过程中, 湿度、温度、浓度、聚合物结构等一系列因素均会影

响水滴的生长排列, 因此可通过调控这些因素来调节多孔结构的形貌和孔径大小。

2 呼吸图案法制备高分子有序多孔膜的影响因素

2.1 湿度

采用 BF 法制备高分子有序多孔膜时, 水滴是多孔膜形成的模板, 水滴的形成与湿度紧密相关。相对湿度 (relative humidity, RH) 越高, 水滴生长越快, 导致孔径越大。当 RH 较低时, 溶液表面无法形成足够的水滴, 导致不能形成规整孔结构。因此, 合适的 RH 是制备高分子有序多孔膜的首要条件, 其关系到凝水量的多少及水滴生长的快慢。Peng J. 等^[15]以 PS 为成膜材料, 通过 BF 法研究 RH 对多孔膜形貌的影响, 其结果如图 4 所示 (Elsevier Science Ltd 版权所有, 经 Peng J. 等同意转载)。由图 4 可知, 当 RH 在 46%~90% 之间时, 膜为有序规则多孔结构, 且孔径随着 RH 的增加而增大; 当 RH 低于或超过该范围时, 难以形成有序多孔结构。申延明等^[16]以聚苯乙烯 (PS) 为成膜材料, 通过 BF 法制备聚合物多孔膜, 研究了湿度对多孔膜形貌的影响。结果表明, 当 RH 为 30% 时, 没有多孔结构; 当 RH 为 40% 时, 孔结构开始变得有序, 且孔径增大; 随着 RH 的进一步增大, 形成了有序多孔结构, 孔径也进一步增大; 当 RH 为 60% 时, 膜孔径大小及其规整性最好; 当 RH 为 80% 时, 孔结构分布均匀。



a) RH=46%; b) RH=52%; c) RH=56%; d) RH=62%;
e) RH=77%; f) RH=90%

图4 不同湿度下 PS 多孔膜的原子力显微镜图
Fig. 4 AFM images of PS porous film under different humidity

近年来利用呼吸图案法制备多孔膜, 研究湿度对多孔膜形貌影响的部分研究结果如表 1 所示。由表 1 可知, 相对湿度在 40%~90% 之间时, 膜具有有序多孔结构, 且随湿度增大孔径增大。这是因为增加湿度可凝聚更多水滴, 有利于水滴生长。然而, 当湿度低于 40% 或高于 90% 时, 一般难以形成有序多孔结构。这是由于 RH 过低时, 没有足够的水滴

在溶液表面凝聚, 不能形成多孔结构; 而湿度过高, 水滴凝聚过多, 聚合物不能及时包裹水滴, 导致水滴相互融合, 发生聚集, 难以形成有序多孔结构。因此, 在呼吸图案法制备多孔膜的过程中, 只有适当的 RH 才能获得有序多孔膜, RH 的控制是 BF 法制备有序多孔膜的关键。

表 1 不同湿度下不同聚合物膜的孔径大小和膜的规整性比较
 Table 1 Comparison of pore size and regularity of different polymer films under different humidity

聚合物	湿度 /%	孔径 / μm	膜 规 整 性	参考文献
PS	46.0	2.13	规整有序孔结构	[15]
PS	52.0	2.63	规整有序孔结构	[15]
PS	56.0	3.00	规整有序孔结构	[15]
PS	62.0	3.13	规整有序孔结构	[15]
PS	77.0	4.13	规整有序孔结构	[15]
PS	90.0	4.60	规整有序孔结构	[15]
PS	40.0	2.50	孔结构分布均匀	[16]
PS	50.0	3.10	膜孔径增大, 孔结构分布均匀	[16]
PS	60.0	3.75	膜孔径增大, 孔结构分布均匀	[16]
PS	80.0	4.38	膜孔径增大, 孔结构分布均匀	[16]
PC	43.0	2.28	无规整孔结构	[17]
PC	56.0	3.30	膜孔径增大, 孔结构分布均匀	[17]
PC	75.0	7.10	膜孔径进一步增大, 孔结构分布均匀	[17]
PC	83.0		膜结构的规整性下降, 孔密度低	[17]
PC	91.0	9.07	膜结构的规整性下降, 孔密度低	[17]
PVP/PS	15.0		膜表面除了有“小岛”外, 还有空洞结构	[18]
PVP/PS	25.0		“小岛”消失, 有大量无序空洞结构	[18]
PVP/PS	30.0	2.30	规整有序孔结构	[18]
PVP/PS	70.0	3.40	规整有序孔结构	[18]
PLLA	50.0	2.20	规整有序孔结构	[19]
PLLA	60.0	3.60	规整有序孔结构	[19]
PLLA	70.0	5.30	规整有序孔结构	[19]
PLLA	80.0		无规整孔结构	[19]
PS	67.0	4.30	膜结构分布不均匀	[20]
PS	70.9	5.30	规整有序孔结构	[20]
PS	78.7	6.10	规整有序孔结构	[20]
PS	84.3	6.60	规整有序孔结构	[20]
PS	87.0	8.00	孔径显著增大, 孔径变得不均匀	[20]

注: PC 为聚碳酸酯; PVP 为聚乙烯基吡啶; PLLA 为左旋聚乳酸。

2.2 非水气氛

在 BF 法中, 蒸气氛围是液滴的来源, 而液滴是形成多孔结构的首要条件。通常情况下, BF 法是以水蒸气为氛围产生水滴作为多孔结构的模板。与水

蒸气类似, 一些其他的蒸气(如: 甲醇、乙醇和甲酸)也能冷凝产生液滴作为多孔结构的模板^[21-22]。甲醇和乙醇的沸点、表面张力和蒸发焓均低于水, 在 BF 法中更容易挥发, 有利于液滴的有序排列。

Zhang A. J. 等^[4]采用 BF 法在甲醇和乙醇蒸气中制备 PS-b-PDMS 多孔膜, 均获得了有序多孔结构。这是因为 PS-b-PDMS 的低表面能硅氧烷链段在空气/溶液界面的优先聚集, 阻止了甲醇的扩散, 有利于稳定液滴的形成。此外, 在 BF 法中, 醇和水的混合溶剂也可作为液滴模板制备多孔膜。王文恒等^[23]以不同体积比的水和乙醇混合蒸气作为环境气氛, 制备 PS-b-PMMA 多孔膜。结果表明, 仅水蒸气或乙醇氛围条件下形成的膜结构很不规整。在 $V(\text{水}):V(\text{乙醇})=20:5$ 条件下多孔结构开始有序; 当 $V(\text{水}):V(\text{乙醇})=20:7$ 时, 多孔膜结构更加完整, 规整性提高。因为乙醇的低蒸发焓可使其较早地凝聚在分子物质表面, 液滴自组装时间增加, 有利于液滴有序排列, 从而提高了多孔膜的规整性。

由此可见, 利用 BF 法制备有序多孔膜时, 水滴不再是多孔结构的唯一模板, 甲醇和乙醇等同样能代替水滴作为多孔模板。

2.3 溶剂

由 BF 的形成机理可知, 溶剂一般选用沸点较低、易挥发的, 这有利于溶液表面的冷却, 进而利于蒸气成核冷凝。若溶剂挥发较慢, 不利于水滴凝聚, 继而无法获得多孔结构; 若溶剂挥发过快, 不利于水滴的生长排列, 也无法获得有序多孔结构。同时, 聚合物和溶剂之间的良好相容性也影响水滴的生长排列。当使用不同的聚合物通过 BF 法制备多孔膜时, 通常需要不同的溶剂。因此, 在 BF 法中溶剂的选择极为重要。

E. Ferrari 等^[24]分别以 TCM、DCM、甲苯和 CS_2 等为溶剂制备 PS 多孔膜。结果发现, 使用 TCM 和 DCM 时均可在亲水改性的基底上形成有序的孔结构, 而使用甲苯和 CS_2 时形成的孔结构不规整。这可能是由于 CS_2 的水溶性较 TCM 和 DCM 差, 导致水滴不能形成有序排列; 而甲苯挥发性低, 室温下蒸发速度太慢, 没有足够的水滴冷凝在溶液表面。

Tian Y. 等^[25]认为, 溶剂的挥发性对形成有序多孔结构有影响。选择有机溶剂 CS_2 、TCM、三氯乙烯 (C_2HCl_3)、苯和甲苯制备聚苯醚 (polyphenylene oxide, PPO) 多孔膜。结果发现, 使用苯、 CS_2 、TCM 和 C_2HCl_3 时, 均可形成有序多孔结构, 且随着溶剂沸点的升高, 膜孔径变大。这是因为沸点增加, 溶剂的挥发性降低, 水滴有更多的时间在溶液表面凝结生长, 孔径增大。然而, 使用甲苯时形成的膜几乎

没有孔, 这是由于甲苯的低挥发性导致其挥发太慢, 无法产生足够的温差, 水蒸气不能凝结。

Tian Y. 等^[26]进一步研究了 PPO 多孔膜在各种溶剂中的形成行为, 认为有序结构的形成还取决于聚合物和溶剂之间的相容性。结果表明, 在 CS_2 和 C_2HCl_3 中形成的多孔结构比苯中的更加有序, 而在 DCM 中不能形成规整的孔结构。这是由于 CS_2 和 C_2HCl_3 是 PPO 的良好溶剂, 可以完全溶解 PPO 的长链。由于较低的结合力, 这些溶解的链可以在溶液中进行布朗运动, 很容易移动到溶液表面。而苯和 DCM 与 PPO 的相容性较差, PPO 分子不能完全溶解在这两种溶剂中。因此, 聚合物链会受到分子间作用力的约束, 不能在溶液中自由移动, 高分子链不容易聚集在溶液表面, 无法阻止水滴聚集。

李林英等^[27]分别以 DCM 和 TCM 为溶剂制备聚醚砜 (polyethersulfone, PES) 有序多孔膜, 发现使用 DCM 和 TCM 都可成膜, 但明显以 DCM 为溶剂形成的多孔膜孔径更小, 更加有序规整。其原因是 DCM 沸点比 TCM 低, DCM 挥发速率较快, 水滴不易融合, 使得膜孔大小均匀, 形成的孔结构较规整。

Peng J. 等^[15]分别以 TCM、四氢呋喃 (tetrahydrofuran, THF) 和 CS_2 为溶剂制备 PS 有序多孔膜。结果表明, 除 THF 外, 使用 TCM 和 CS_2 均能形成有序规则的孔结构。这是因为水和 THF 互溶, 水滴和 THF 完全挥发后难以形成有序孔结构。

A. V. Limaye 等^[28]以苯和 TCM 为溶剂制备 PS 多孔薄膜。结果发现, 使用苯和 TCM 时形成的膜结构有很大差异, 使用 TCM 时形成的多孔膜孔径比使用苯时的大得多。这是因为 TCM 挥发更快, 水滴凝结生长和聚集的速度加快, 导致孔径较大。

Liu W. Y. 等^[29]采用 BF 法, 以 CS_2 、DCM 和甲苯溶剂来研究溶剂对纤维素接枝共聚物多孔膜的影响。结果表明, 使用 CS_2 和 DCM 均可形成多孔结构, 而使用甲苯时无法形成多孔结构。这是因为甲苯的沸点高, 不易挥发, 水滴凝聚较少, 只能产生少量多孔结构; 而 CS_2 和 DCM 的沸点比甲苯低, 易挥发, 有利于水滴的凝聚生长。此外, 使用 CS_2 可形成有序多孔结构, 而使用 DCM 只能获得无序孔结构。这是由于 CS_2 是接枝共聚物的选择性溶剂, 可以在溶液中形成聚集体, 有利于水滴的有序排列。

因此, 溶剂的选择对于采用 BF 法产生的有序多孔结构至关重要, 不同溶剂适用于不同的 BF 溶

液体系。

2.4 溶液浓度

依据 BF 的形成机理, 增大溶液浓度会降低溶剂挥发速率, 影响溶液表面温度, 进而影响水滴的成核生长。若溶液浓度过低, 在水滴生长过程中聚合物无法稳定水滴, 导致水滴相互融合而无法形成有序多孔结构。若溶液浓度过高, 溶液的黏度增加导致水滴不能浸入溶液中, 水滴只能漂浮在溶液表面缓慢生长, 膜孔径减小。因此, 在利用 BF 法制备有序多孔膜的过程中, 溶液浓度也是影响多孔膜结构的重要因素。有关溶液浓度的影响, M. H. Stenzel 等^[30]给出了式(2)的定量关系。

$$R = \frac{k}{c}, \quad (2)$$

式中: R 为多孔膜孔径; c 为聚合物浓度; k 为常数。

例如, 申延明等^[16]采用 BF 法制备 PS 多孔膜, 研究浓度对孔结构的影响。结果表明, 当溶液质量浓度为 5.0 g/L 和 10.0 g/L 时, 无法形成有序多孔膜; 当溶液质量浓度为 20.0, 40.0, 60.0, 80.0 g/L 时, 多孔

结构分布均匀, 膜规整有序, 且孔径随溶液浓度的增加而减小; 当溶液质量浓度为 90.0 g/L 时, 无法形成有序多孔结构。Zhao B. H. 等^[19]以左旋聚乳酸 (poly-L-lactic acid, PLLA) 为成膜材料、THF 为溶剂, 通过 BF 法研究浓度对多孔膜形貌的影响。结果发现, 当质量浓度为 10.0 g/L 和 50.0 g/L 时, 膜中观察到有序孔结构, 且孔径由 5.29 μm 减小到 3.65 μm ; 当浓度为 75.0 g/L, 无法形成有序孔结构。

近年来, 采用呼吸图案法制备多孔膜, 研究浓度对多孔膜形貌影响的部分研究结果如表 2 所示。由表 2 可知, 随着聚合物溶液浓度的增加, 膜孔径大小呈减小的趋势; 溶液质量浓度为 10~80 g/L 时膜为有序多孔结构, 浓度过高或过低均难以形成有序多孔膜。

2.5 环境温度

环境温度主要影响溶剂的挥发速率和挥发时间, 进而影响溶液表面温度, 从而影响 BF 中水滴的成核生长排列。一方面, 环境温度越低, 溶剂挥发越慢挥发时间越长, 水滴生长的时间就越长; 另一方面, 环境温度越低, 溶剂较慢挥发会造成环境温度和溶

表 2 不同浓度下不同聚合物膜的孔径大小和膜的规整性比较

Table 2 Comparison of pore size and regularity of different polymer films at different concentrations

聚合物	溶液质量浓度/(g·L ⁻¹)	孔径/ μm	膜规整性	参考文献
PS	5.0		孔结构无序	[16]
PS	10.0		孔排列较均匀, 但孔径大小不一	[16]
PS	20.0	4.80	孔排列有序	[16]
PS	40.0	4.20	孔排列有序	[16]
PS	60.0	3.60	孔排列有序	[16]
PS	80.0	3.00	孔排列有序	[16]
PS	90.0		孔排列无序	[16]
PLLA	10.0	5.29	孔排列有序	[19]
PLLA	50.0	3.65	孔排列有序	[19]
PLLA	70.0		孔排列无序	[19]
PS-b-PDFHMA	12.5	2.50	膜规整有序	[31]
PS-b-PDFHMA	25.0	1.00	膜分布最均匀, 膜完整有序	[31]
PS-b-PDFHMA	50.0	3.00	膜规整性差	[31]
UTP	12.7		膜无序	[32]
UTP	38.1	0.90	孔排列有序, 直径较小	[32]
UTP	63.5	0.90	孔排列有序, 直径较小	[32]
PS	15.0	20.00	孔径大小不均匀, 孔径较大	[33]
PS	25.0	10.00	孔排列有序, 膜孔径较均匀	[33]
PS	35.0	2.50	孔排列无序, 孔径较小	[33]
PS	45.0	1.50	孔排列无序, 孔径较小	[33]

注: PS-b-PDFHMA 为聚苯乙烯嵌段聚甲基丙烯酸十二氟庚酯; UTP 为漆醛聚合物。

液表面温差较小, 导致水滴生长速率越慢。因此, 在BF法中, 温度是影响多孔膜有序结构的重要因素, 其孔径的大小由水滴的生长速率和生长时间共同决定。有关水滴生长速率与温度的关系, D. Beysens等^[34]给出了式(3)的定量关系。

$$\frac{dr}{dt} = (\Delta T)^{0.8}, \quad (3)$$

式中: r 为水滴半径, t 为水滴生长时间, ΔT 为环境温度与溶液表面温度差。

魏永明等^[35]以DCM为溶剂, 采用BF法分别在15, 25, 35℃条件下制备了三醋酸纤维素 (cellulose triacetate, CTA) 有序多孔膜。结果发现, 温度越低, 成膜孔径越大。上述研究表明, 当环境温度较低时, 溶剂挥发速率较慢, 水滴生长时间增加, 膜孔径越大; 当环境温度较高时, 溶剂挥发速率较快, 水滴生长时间减少, 膜孔径减小。

因此, 用BF法制备高分子多孔膜时, 只有合适的环境温度才能获得有序多孔膜。

2.6 基底

不同材质的基底, 具有不同的表面张力, 同一溶剂在不同材质基底上具有不同铺展面积。溶剂铺展面积的大小会影响溶剂挥发, 从而影响水滴的成核、生长及其排列。亲水的基底有利于水滴凝聚成核^[24]。因此, 在BF法制备多孔膜时, 一般选择具有亲水性的基底 (如: 玻璃、云母、石英等)。然而, 一些聚合物 (如: 聚甲基丙烯酸甲酯 (polymethyl methacrylate, PMMA)、聚丙烯 (polypropylene, PP) 和聚氯乙烯 (polyvinyl chloride, PVC) 等)、水、冰和有机溶剂同样可以作为BF法的基底制备有序多孔膜。例如, Wan L. S. 等^[36]采用BF法, 利用嵌段共聚物在空气/冰界面上制得具有通孔结构的有序多孔膜。这可能是由于溶液在空气/冰界面上更易于铺展, 且温度更低, 有利于形成通孔结构。T. Nishikawa 等^[37-38]采用BF法以水面为基底, 利用聚己内酯和两亲性嵌段共聚物成功制备了多孔膜。这说明水可作为基底制备有序多孔结构。此外, Cheng C. X. 等^[39]采用BF法将两亲性嵌段共聚物置于载玻片、云母、硅板上浇铸成膜。结果表明, 云母上形成的多孔膜孔结构与载玻片和硅板上形成的膜结构各不相同。其可能原因是, 虽然他们均具有亲水性和可润湿性, 但是表面吸附水的数量不同, 导致膜结构发生改变。E. Ferrari 等^[24]以DCM为溶剂, 采用BF

法在4种不同基底 (聚对苯二甲酸乙二醇酯 (polyethylene terephthalate, PET)、聚氯乙烯 (PVC)、硅烷化玻璃和亲水处理的玻璃) 上均得到了高度有序且孔径不同的聚合物多孔膜。可能原因是DCM与基底表面产生相互作用, 使得基底影响了孔径的变化。

由此可以看出, BF法中通过选择不同的基底可以得到不同形貌的多孔膜结构。

2.7 聚合物结构

从BF法制备多孔膜的机理可知, 聚合物的关键作用是包裹稳定水滴, 待溶剂和水滴完全挥发后, 以保持水滴的印记而形成多孔结构。因此, 不同聚合物结构会影响水滴的包裹, 从而影响多孔膜的结构^[40-42]。最初认为只有星形聚合物才能生成有序多孔膜, 而线性聚合物无法形成规则多孔结构。因为星形聚合物具有高链段密度, 易于在水滴周围沉淀以稳定水滴, 从而易于制备有序多孔膜^[43]。但是随着对BF法的进一步研究, 线性聚合物也可通过BF法制备有序多孔膜。例如, Peng J. 等^[15]采用BF法, 分别以不同重均分子量 ($M_w=1\,970\,000$, $223\,200$, $29\,300$) 的PS研究聚合物重均分子量对成膜形态的影响。结果表明, 当PS的 $M_w=223\,200$ 时, 膜具有明显的有序孔结构, 而PS的 $M_w=1\,970\,000$ 或 $M_w=29\,300$ 时, 几乎没有多孔结构形成。因为聚合物的相对分子质量决定了溶液黏度, 当 M_w 较低时, 溶液黏度太低, 无法包裹水滴或阻止水滴聚结, 不能形成有序孔结构; 当 M_w 过高时, 溶液黏度高, 水滴不能浸入溶液中, 导致PS膜孔较少。Zhu L. W. 等^[44]也采用BF法以不同端基PS为成膜材料, 成功制备了有序多孔结构。这是因为PS的亲水性基团可以有效地稳定水滴, 有助于提高PS多孔膜的成膜性能。

大多数星形或支链聚合物具有较高的链段密度, 在呼吸图案法制备有序多孔膜的过程中^[45], 很容易在水滴周围沉淀, 从而稳定水滴。因此, 星形或支链聚合物是良好的多孔膜成膜材料。例如, M. H. Stenzel 等^[46-47]将星形PS聚合物成功用于构建有序多孔膜, 如图5所示 (Wiley-VCH Verlag GmbH 版权所有, 经 T. P. Davis 等同意转载)。研究发现, 这种星形PS聚合物具有端基官能化的优点, 更易成膜。Dong W. Y. 等^[48]采用BF法制备星形PS多孔结构, 通过控制溶液的浇铸体积、聚合物的相对分子质量和浓度来控制孔径大小, 得到了不同形貌结构的有序多孔膜。结果表明, 随着聚合物相对分子质量的增加,

膜孔径变大。这是因为聚合物相对分子质量越大,大分子移动越慢,阻碍了更高相对分子质量的前驱体向水/溶液界面移动,导致水滴变大。

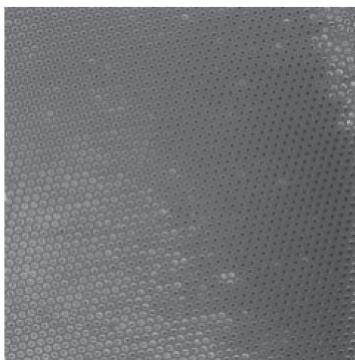


图5 星形聚苯乙烯多孔膜 SEM 图

Fig. 5 SEM image of a porous film made from polystyrene

与嵌段共聚物相比,接枝共聚物结构更复杂,接枝链长、接枝密度、主链长和相对分子质量对多孔结构的影响各不相同。Liu W. Y. 等^[49]合成了不同结构特征的乙基纤维素接枝聚苯乙烯共聚物(EC-g-PS),以CS₂为溶剂,采用BF法制备了高度有序的多孔膜,系统研究了接枝链长、接枝密度、主链长和相对分子质量等不同参数对多孔结构的影响。结果表明,孔径随着接枝链长、主链长、相对分子质量的增加而增加,随着接枝密度的增大而减小。此外,较短的主链和较高的接枝密度有利于形成较小的孔,且较短的主链更有利于形成高度有序的多孔结构。

由此可知,聚合物能稳定水滴,其结构极大地影响了多孔膜的形貌,不同类型聚合物所制备的多孔膜结构具有不同的特点。

3 呼吸图案法制备高分子有序多孔膜的改进方法

3.1 加入表面活性剂提高多孔膜有序度

相比疏水聚合物,具有一定亲水结构的两亲性聚合物对水滴具有更强的稳定能力,两亲性聚合物通过BF法更易形成有序多孔结构。然而,众多聚合物不具有两亲性,很难通过BF法形成有序多孔膜。为此,可在聚合物溶液中加入两亲性物质,以提高多孔膜的规整度。

表面活性剂由亲水性极性基团和亲油性非极性基团组成,具有两亲性,可用于提高多孔膜的规整度。P. A. Gurr 等^[50]以聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和PS为原料制备多孔薄膜,发现单一的PMMA和

PS很难形成有序孔结构,而加入一定量的新型氟化聚合物(fluorinated polymer, FP)可获得有序孔结构。这是因为FP具有表面活性剂的作用,能够稳定水滴,有利于有序结构的形成。田野等^[51]以十二烷基硫酸钠为表面活性剂,成功制备了疏水性高分子L-丙交酯-乙交酯共聚物多孔膜,而单一的共聚物难以获得多孔结构。这说明具有两亲性质的十二烷基硫酸钠作为表面活性剂能够有效稳定水滴。Jiang X. L. 等^[52]利用二油基磷脂酰乙醇胺制备了左旋聚乳酸(PLLA)有序多孔膜结构,并发现表面活性剂引起了水滴的聚结。Y. Fukuhira 等^[53]报道了两亲性聚合物、羧基己基丙烯酸酯共聚物、聚离子络合物等两亲性高分子物质也是形成有序孔结构的有效表面活性剂。Qin S. 等^[54]在使用聚合物制备多孔膜时,添加氟化二嵌段共聚物后,能够有效稳定水滴,促进有序多孔膜的形成。此实验中所添加的氟聚合物^[55-56]在本质上与其他聚合物不混溶,这有利于嵌段共聚物与含氟嵌段的自组装^[57-59]。采用BF法制备PS多孔膜时,若含氟二嵌段共聚物添加量较少,则无法有效稳定水滴,冷凝水滴不能生长排列成六边形阵列;若添加较多能满足水滴生长的需要,则聚合物膜孔径增加。

因此,表面活性剂可使疏水性聚合物溶液体系具有两亲性,对于疏水性聚合物制备多孔膜至关重要。

3.2 旋涂法和浸涂法改变多孔膜结构

与传统的BF法不同,旋涂法和浸涂法可以控制BF形成过程,以获得不同形态结构的多孔膜。采用旋涂法可去除大量聚合物溶液,使聚合物快速固化^[4],从而减少水滴的生长时间以获得尺寸更小的孔结构。而且可通过控制旋转速度改变薄膜厚度,调控多孔膜的结构,提高多孔膜的均匀性。例如,M. S. Park 等^[60-61]采用旋涂法制备了大面积均匀的乙酸丁酸纤维素(cellulose acetate butyrate, CAB)多孔膜。A. Muñoz-Bonilla 等^[62]采用旋涂法制备了厚度为300~400 nm的嵌段共聚物/均聚物共混物有序多孔膜。

浸涂法是先将基底泡在聚合物溶液中,移除后部分溶液保留在基底表面,干燥后均匀的聚合物薄膜留在基底上^[63-66]。其优点是可通过控制拉伸速度来控制薄膜的厚度。J. Mansouri 等^[67]采用浸涂法在尼龙网上制备了薄而坚固的PS有序多孔薄膜。

总之,呼吸图案法制备有序多孔膜时,可结合旋涂法和浸涂法改变多孔膜结构。

3.3 动态调控溶剂挥发速率

在溶剂挥发过程中,若在溶液表面上施加一定的气流,可促进溶剂挥发,从而影响水滴的成核、生长及排列。因此,可通过调节气流速率大小,动态调控多孔膜的形态结构。M. H. Stenzel 等^[30]使用动态调控法制备有序多孔膜,如图6所示(Wiley Periodicals Inc 版权所有,经 M. H. Stenzel 等同意转载)。将气流方向切换为垂直气流,在整个薄膜表面实现了更好的孔径控制,从而提高了有序多孔膜的规整性。Xu Y. L. 等^[32]采用 BF 法制备了漆酚甲醛聚合物多孔膜,研究潮湿的气流速度对多孔膜形貌的影响。结果发现,随着气流速度的增加,溶液表面温度降低,加快了溶剂的蒸发,水滴成核冷凝加快,水滴持续生长,有助于水滴的有序排列。

因此,采用动态调控法通过对气流的控制来调控成膜影响因素,进而使多孔膜变得有序规整。

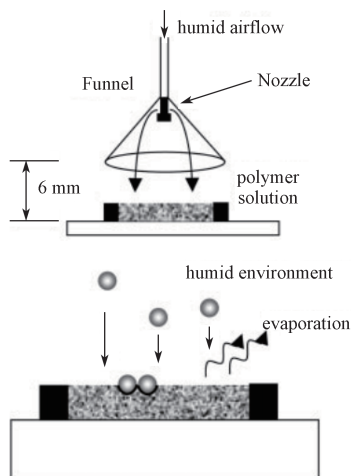


图6 动态调控法制备多孔膜示意图

Fig. 6 Schematic diagram of porous membrane prepared by dynamic regulation method

4 呼吸图案法制备的高分子有序多孔膜的应用

呼吸图案法制备有序多孔膜是一种简单、高效的方法。采用呼吸图案法制备的有序多孔膜具有高度规整的多孔结构,有望用于催化^[68-70]、光子学^[71-74]、分离^[75-78]、生物组织支架^[79-81]、传感器^[82-83]、生命科学^[84]等领域。

4.1 分离

呼吸图案法制备的多孔膜具有独特的孔径,可根据膜孔的孔径大小和形状区分不同尺寸的宏观粒子。

因此,多孔膜是分离不同宏观粒子的良好过滤器。研究表明,通过 BF 法制备的聚合物多孔膜转移到多孔基底上,可用于微滤的选择层^[85]。Yuan H. 等^[86]通过 BF 法与胶体晶体模板法制备了多孔微滤膜,该膜具有二元多孔结构且渗透性高。Ruan X. H. 等^[87]基于原位 BF 法和热黏附法,制备了一种由无纺布支撑的增强均孔膜,该膜可用于微米尺寸筛选过滤。Ou Y. 等^[88]采用 BF 法以冰基底成膜,成功制备了具有通孔结构的有序多孔膜,实现了从亚微米到几十微米的膜孔径转变,适用于细胞分离。

由此得知,BF 法自组装形成的多孔膜和其它技术的结合可以制备高效的分离多孔膜。

4.2 细胞培养

细胞在生物材料表面的行为是评价材料细胞亲和性的重要指标,其在材料表面的可控生长是组织工程和生命科学一直关注的焦点。与平面膜相比,BF 多孔膜具有表面化学异质性和可调节的表面拓扑结构,其多孔结构能更好满足细胞培养要求。M. H. Stenzel 等^[30]使用导电嵌段共聚物观察成纤维细胞 L929 的生长。结果发现,平整膜上没有任何细胞附着,而有序多孔膜上明显有细胞附着,这说明 BF 膜能很好地用于细胞培养和细胞行为研究^[89]。Li L. 等^[90]采用 BF 法制备了聚苯乙烯-b-聚丁二烯-b-聚苯乙烯嵌段共聚物有序多孔膜,并经过光交联 1 h 形成极性基团提高膜的亲水性,可进一步改善细胞的黏附。T. Nishikawa 等^[37]采用 BF 法制备了 PLLA 多孔膜,并通过机械拉伸改变形状实现了细胞的取向生长。因此,有序多孔膜更加有利于细胞的生长。

4.3 模板应用

虽然许多功能材料不能直接采用 BF 法制备出多孔膜,但可以高分子多孔膜作为模板制备出其他有序多孔结构。通常,以 BF 法制备的高分子有序多孔膜作模板、软光刻的印模和蚀刻的掩模等。F. Galeotti 等^[91]将聚二甲基硅氧烷 (polydimethylsiloxane, PDMS) 预聚液灌注到制备好的多孔膜中,加热固化后用氯仿洗去聚合物多孔薄膜,得到了与孔洞尺寸相对应的球形 PDMS 阵列结构。这样以高分子多孔膜作模板,可实现其它材料的图案化结构,如印刷得到蛋白分子的有序排列。F. Galeotti 等^[92]用 PS 制备多孔模板得到 PDMS 模板,可用其来制备蚕丝蛋白图案化结构。此外,BF 膜也可用于原位聚合的模板。Han Y. Q. 等^[93]使用 PC 多孔膜作为模板制备了具有

导电性的聚合物聚苯胺图案。

4.4 催化作用

将具有催化作用的活性物质或基团与成膜材料混合后, 采用 BF 法制备出多孔膜, 该膜可用作催化剂。Wan L. S. 等^[94]利用辣根过氧化物酶纳米粒子的自组装, 采用呼吸图案法制备了具有强大催化活性的图案化生物杂交膜。K. Kon 等^[95]将光催化的二氧化钛 (TiO_2) 纳米晶吸附到表面功能化和交联的有序多孔膜上, 煅烧后获得 TiO_2 纳米晶的 BF 薄膜。研究表明, TiO_2 -BF 薄膜在水溶液中分解菁染料时, 此薄膜的光催化活性比平坦 TiO_2 薄膜更高。A. S. de León 等^[96]采用逐层技术将碱性磷酸酶的生物活性化合物吸附到有序多孔膜时, 多孔膜表现出比平板表面更高的催化活性。

5 结语与展望

总之, 呼吸图案法是一种简便高效制备高分子有序多孔膜的方法。水滴的有序排列和高分子物质的及时沉淀是有序多孔结构形成的关键, 可通过各种宏微观因素调控多孔膜的形态结构。呼吸图案法制备的高分子有序多孔膜因其多孔结构的有序规整特性, 在分离、催化、生物、光电等领域有广阔的应用前景。尽管呼吸图案法制备高分子有序多孔膜的相关研究较多, 在形成机理、结构调控等方面已取得较大进展, 但仍有一些问题亟待解决。未来有关呼吸图案法制备高分子有序多孔膜的研究可从以下几个方向开展:

1) 由于呼吸图案法复杂的热力学和动力学过程以及各影响因素的复杂性, 多孔膜形成的确切机理目前仍未清楚, 特别是有关水蒸气在挥发性溶液表面的成核过程研究仍未见报道, 需进一步深入研究。

2) 目前采用呼吸图案法制备的高分子多孔膜的孔径大多在微米级, 而理论上其孔径可达到纳米级, 如何将 BF 膜孔径尺寸缩小至纳米级将是一个重要的研究方向。

3) 目前呼吸图案法制备的高分子有序多孔膜的膜尺寸大都处于毫米至厘米级的较小尺度, 而实际应用时往往需要更大尺度的多孔膜, 因此通过呼吸图案法制备大面积的高分子有序多孔膜也是一个重要的研究方向。

4) 随着多孔膜在分离、催化、生物、光电等领域的广泛应用, 材料智能化要求越来越高, 采用呼吸图案法制备具有多功能性的智能有序多孔膜也将是

今后重要的研究方向。

参考文献:

- [1] AITKEN J. Breath Figures[J]. Proceedings of the Royal Society of Edinburgh, 1895, 20: 94-97.
- [2] WIDAWSKI G, RAWISO M, FRANÇOIS B. Self-Organized Honeycomb Morphology of Star-Polymer Polystyrene Films[J]. Nature, 1994, 369: 387-389.
- [3] FRANÇOIS B, PITOIS O, FRANÇOIS J. Polymer Films with a Self-Organized Honeycomb Morphology[J]. Advanced Materials, 1995, 7(12): 1041-1044.
- [4] ZHANG A J, BAI H A, LI L. Breath Figure: A Nature-Inspired Preparation Method for Ordered Porous Films[J]. Chemical Reviews, 2015, 115(18): 9801-9868.
- [5] NEPOMNYASHCHY A A, GOLOVIN A A, TIKHOMIROVA A E, et al. Nucleation and Growth of Droplets at a Liquid-Gas Interface[J]. Physical Review E, 2006, 74(2): 021605.
- [6] TIAN Y, DAI C, DING H Y, et al. Formation of Honeycomb Films from Poly(L-Lactide)-Block-Poly(Ethylene Glycol) via Water-Droplet Templating[J]. Polymer International, 2007, 56(7): 834-839.
- [7] DE LEÓN A S, DEL CAMPO A, LABRUGÈRE C, et al. Control of the Chemistry Outside the Pores in Honeycomb Patterned Films[J]. Polymer Chemistry, 2013, 4(14): 4024-4032.
- [8] KNOBLER C M, BEYSENS D. Growth of Breath Figures on Fluid Surfaces[J]. Europhysics Letters (EPL), 1988, 6(8): 707-712.
- [9] STEYER A, GUENOUN P, BEYSENS D, et al. Two-Dimensional Ordering During Droplet Growth on a Liquid Surface[J]. Physical Review B, 1990, 42(1): 1086-1089.
- [10] MARUYAMA N, KOITO T, NISHIDA J, et al. Mesoscopic Patterns of Molecular Aggregates on Solid Substrates[J]. Thin Solid Films, 1998, 327/328/329: 854-856.
- [11] SRINIVASARAO M, COLLINGS D, PHILIPS A, et al. Three-Dimensionally Ordered Array of Air Bubbles in a Polymer Film[J]. Science, 2001, 292(5514): 79-83.
- [12] PITOIS O, FRANÇOIS B. Formation of Ordered Micro-Porous Membranes[J]. The European Physical Journal B: Condensed Matter and Complex Systems, 1999, 8(2): 225-231.
- [13] LIU W Y, XIE M C, LI C T, et al. Highly Ordered

- Water Droplet Arrays on a Volatile Solvent Surface[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 590: 124487.
- [14] BOLOGNESI A, MERCOGLIANO C, YUNUS S, et al. Self-Organization of Polystyrenes into Ordered Microstructured Films and Their Replication by Soft Lithography[J]. *Langmuir*, 2005, 21(8): 3480–3485.
- [15] PENG J, HAN Y C, YANG Y M, et al. The Influencing Factors on the Macroporous Formation in Polymer Films by Water Droplet Templating[J]. *Polymer*, 2004, 45(2): 447–452.
- [16] 申延明, 刘东斌, 李士凤, 等. 聚苯乙烯蜂窝状多孔膜的制备及应用[J]. *功能材料*, 2012, 43(12): 1548–1552.
- SHEN Yanming, LIU Dongbin, LI Shifeng, et al. Synthesis and Application of Polystyrene Porous Film with Honeycomb Pattern[J]. *Journal of Functional Materials*, 2012, 43(12): 1548–1552.
- [17] 刘瑞来, 刘俊劭, 刘海清. Breath Figure 法制备聚碳酸酯(PC)蜂窝状多孔膜[J]. *高分子材料科学与工程*, 2013, 29(3): 133–136.
- LIU Ruilai, LIU Junshao, LIU Haiqing. Fabrication of Polycarbonate Honeycomb Porous Films by Breath Figure Method[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2013, 29(3): 133–136.
- [18] CUI L, PENG J, DING Y, et al. Ordered Porous Polymer Films via Phase Separation in Humidity Environment[J]. *Polymer*, 2005, 46(14): 5334–5340.
- [19] ZHAO B H, ZHANG J, WANG X D, et al. Water-Assisted Fabrication of Honeycomb Structure Porous Film from Poly(L-Lactide)[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16(5): 509–513.
- [20] ZHENG Y Q, TANG J E, LI W G, et al. Control of the Pore Size of Honeycomb Polymer Film from Micrometers to Nanometers via Substrate-Temperature Regulation and Its Application to Photovoltaic and Heat-Resistant Polymer Films[J]. *Nanotechnology*, 2020, 31(1): 015301.
- [21] ZHANG A J, DU C, BAI H, et al. Formation of Breath Figure Arrays in Methanol Vapor Assisted by Surface Active Agents[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(11): 8921–8927.
- [22] BATES C M, STEVENS F, LANGFORD S C, et al. Nanoscale Craters in Poly(Methyl Methacrylate) Formed by Exposure to Condensing Solvent Vapor[J]. *Journal of Materials Research*, 2007, 22(12): 3360–3370.
- [23] 王文恒, 张 辰, 于 跃, 等. 呼吸图案法制备聚苯乙烯-b-聚甲基丙烯酸甲酯有序多孔膜[J]. *大连工业大学学报*, 2019, 38(4): 278–281.
- WANG Wenheng, ZHANG Chen, YU Yue, et al. Preparation of Polystyrene-b-Poly(Methyl Methacrylate) Ordered Porous Films by Breath Figure[J]. *Journal of Dalian Polytechnic University*, 2019, 38(4): 278–281.
- [24] FERRARI E, FABBRI P, PILATI F. Solvent and Substrate Contributions to the Formation of Breath Figure Patterns in Polystyrene Films[J]. *Langmuir*, 2011, 27(5): 1874–1881.
- [25] TIAN Y, JIAO Q Z, DING H Y, et al. The Formation of Honeycomb Structure in Polyphenylene Oxide Films[J]. *Polymer*, 2006, 47(11): 3866–3873.
- [26] TIAN Y, DING H Y, JIAO Q Z, et al. Influence of Solvents on the Formation of Honeycomb Films by Water Droplets Templating[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2006, 207(5): 545–553.
- [27] 李林英, 黄睿捷, 张丽娟, 等. 聚醚砜蜂窝状多孔膜的研究[J]. *膜科学与技术*, 2017, 37(1): 87–91.
- LI Linying, HUANG Ruijie, ZHANG Lijuan, et al. The Ordered Honeycomb Patterned Porous Membrane Based on Polyether Sulfone[J]. *Membrane Science and Technology*, 2017, 37(1): 87–91.
- [28] LIMAYE A V, NARHE R D, DHOTE A M, et al. Evidence for Convective Effects in Breath Figure Formation on Volatile Fluid Surfaces[J]. *Physical Review Letters*, 1996, 76(20): 3762–3765.
- [29] LIU W Y, LIU R G, LI Y X, et al. Self-Organized Ordered Microporous Thin Films from Grafting Copolymers[J]. *Polymer*, 2009, 50(12): 2716–2726.
- [30] STENZEL M H, BARNER-KOWOLLIK C, DAVIS T P. Formation of Honeycomb-Structured, Porous Films via Breath Figures with Different Polymer Architectures[J]. *Journal of Polymer Science, Part A Polymer Chemistry*, 2006, 44(8): 2363–2375.
- [31] 沙 龙, 陈政翰, 赵 晨, 等. 含氟嵌段共聚物蜂窝状多孔膜制备与表征[J]. *高分子材料科学与工程*, 2017, 33(8): 6–11.
- SHA Long, CHEN Zhenghan, ZHAO Chen, et al. Preparation and Characterization of Honeycomb Membranes with Fluorinated Acrylate Block Copolymer[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2017, 33(8): 6–11.
- [32] XU Y L, TONG Z Q, XIA J R, et al. Urushiol-Formaldehyde Polymer Microporous Films with Acid-Alkali Resistance Property: Effects of Formation Conditions on Surface Morphologies[J]. *Progress in*

- Organic Coatings, 2011, 72(3): 586–591.
- [33] 陈春华, 宁文生, 沈荷红, 等. 呼吸图案法制备聚苯乙烯有序多孔膜[J]. 材料科学与工艺, 2016, 24(6): 67–72.
- CHEN Chunhua, NING Wensheng, SHEN Hehong, et al. Preparation of Polystyrene Ordered Porous Films Based on the Breath Figure Method[J]. Materials Science and Technology, 2016, 24(6): 67–72.
- [34] BEYSENS D, STEYER A, GUENOUN P, et al. How does Dew Form?[J]. Phase Transitions, 1991, 31(1/2/3/4): 219–246.
- [35] 魏永明, 蒋玉莹, 杨虎, 等. 呼吸图法制备三醋酸纤维素蜂窝状多孔膜[J]. 膜科学与技术, 2017, 37(6): 1–6, 59.
- WEI Yongming, JIANG Yuying, YANG Hu, et al. Fabrication of Porous CTA Membrane with Honeycomb Morphology Using Breath Figure Method[J]. Membrane Science and Technology, 2017, 37(6): 1–6, 59.
- [36] WAN L S, LI J W, KE B B, et al. Ordered Microporous Membranes Templated by Breath Figures for Size-Selective Separation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(1): 95–98.
- [37] NISHIKAWA T, OOKURA R, NISHIDA J, et al. Fabrication of Honeycomb Film of an Amphiphilic Copolymer at the Air-Water Interface[J]. Langmuir, 2002, 18(15): 5734–5740.
- [38] NISHIKAWA T, NONOMURA M, ARAI K, et al. Micropatterns Based on Deformation of a Viscoelastic Honeycomb Mesh[J]. Langmuir, 2003, 19(15): 6193–6201.
- [39] CHENG C X, TIAN Y, SHI Y Q, et al. Porous Polymer Films and Honeycomb Structures Based on Amphiphilic Dendronized Block Copolymers[J]. Langmuir, 2005, 21(14): 6576–6581.
- [40] MINAŘÍK M, WRZECIONKO E, MINAŘÍK A, et al. Preparation of Hierarchically Structured Polystyrene Surfaces with Superhydrophobic Properties by Plasma-Assisted Fluorination[J]. Coatings, 2019, 9(3): 201.
- [41] YOU B, WEN N G, ZHOU S X, et al. Facile Method for Fabrication of Nanocomposite Films with an Ordered Porous Surface[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2008, 112(26): 7706–7712.
- [42] BROWN P S, TALBOT E L, WOOD T J, et al. Superhydrophobic Hierarchical Honeycomb Surfaces[J]. Langmuir, 2012, 28(38): 13712–13719.
- [43] STENZEL M H. Formation of Regular Honeycomb-Patterned Porous Film by Self-Organization[J]. Australian Journal of Chemistry, 2002, 55(4): 239–243.
- [44] ZHU L W, OU Y, WAN L S, et al. Polystyrenes with Hydrophilic End Groups: Synthesis, Characterization, and Effects on the Self-Assembly of Breath Figure Arrays[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2014, 118(3): 845–854.
- [45] PENG J A, HAN Y C, FU J, et al. Formation of Regular Hole Pattern in Polymer Films[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2003, 204(1): 125–130.
- [46] STENZEL M H, DAVIS T P, FANE A G. Honeycomb Structured Porous Films Prepared from Carbohydrate Based Polymers Synthesized via the RAFT Process[J]. Journal of Materials Chemistry, 2003, 13(9): 2090–2097.
- [47] STENZEL M H, DAVIS T P, FANE A G, et al. Porous Polymer Films and Honeycomb Structures Made by the Self-Organization of Well-Defined Macromolecular Structures Created by Living Radical Polymerization Techniques[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2001, 40(18): 3428–3432.
- [48] DONG W Y, ZHOU Y F, YAN D Y, et al. Honeycomb-Structured Microporous Films Made from Hyperbranched Polymers by the Breath Figure Method[J]. Langmuir, 2009, 25(1): 173–178.
- [49] LIU W Y, ZHONG H Y, ZHOU Z H, et al. Effects of Graft Architecture on Cellulose-Based Ordered Porous Film Prepared by Breath Figures[J]. Cellulose, 2019, 26(10): 6201–6213.
- [50] GURR P A, ZHANG Z, HAO X J, et al. Highly Ordered Honeycomb Film Formation of Linear Polymers by the Breath Figure Technique[J]. Australian Journal of Chemistry, 2016, 69(10): 1130.
- [51] 田野, 施艳芳, 丁怀宇, 等. 水蒸汽辅助法制备 PLLGA 蜂窝状多孔膜[J]. 功能高分子学报, 2005, 18(3): 414–419.
- TIAN Ye, SHI Yanqiao, DING Huaiyu, et al. Water-Assisted Formation of Honeycomb Films of Poly(L-Lactic-co-Glycolic Acid)[J]. Journal of Functional Polymers, 2005, 18(3): 414–419.
- [52] JIANG X L, ZHANG T Z, XU L N, et al. Surfactant-Induced Formation of Honeycomb Pattern on Micropipette with Curvature Gradient[J]. Langmuir, 2011, 27(9): 5410–5419.
- [53] FUKUHIRA Y, YABU H, IJIRO K, et al. Interfacial Tension Governs the Formation of Self-Organized Honeycomb-Patterned Polymer Films[J]. Soft Matter, 2009, 5(10): 2037–2041.

- [54] QIN S, LI H, YUAN W Z, et al. Fabrication of Polymeric Honeycomb Microporous Films: Breath Figures Strategy and Stabilization of Water Droplets by Fluorinated Diblock Copolymer Micelles[J]. *Journal of Materials Science*, 2012, 47(19): 6862–6871.
- [55] GRANVILLE A M. Well-Architected Fluoropolymers: Synthesis, Properties, and Applications[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2006, 207(16): 1525.
- [56] HIRAO A, SUGIYAMA K, YOKOYAMA H. Precise Synthesis and Surface Structures of Architectural Per- and Semifluorinated Polymers with Well-Defined Structures[J]. *Progress in Polymer Science*, 2007, 32(12): 1393–1438.
- [57] HEXEMER A, SIVANIAH E, KRAMER E J, et al. Managing Polymer Surface Structure Using Surface Active Block Copolymers in Block Copolymer Mixtures[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2004, 42(3): 411–420.
- [58] SKRABANIA K, LI W, LASCHEWSKY A. Synthesis of Double-Hydrophilic BAB Triblock Copolymers via RAFT Polymerisation and Their Thermoresponsive Self-Assembly in Water[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2008, 209(13): 1389–1403.
- [59] PERCEC V, AHN C H, BARBOIU B. Self-Encapsulation, Acceleration and Control in the Radical Polymerization of Monodendritic Monomers via Self-Assembly[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1997, 119(52), 12978–12979.
- [60] PARK M S, JOO W, KIM J K. Porous Structures of Polymer Films Prepared by Spin Coating with Mixed Solvents Under Humid Condition[J]. *Langmuir*, 2006, 22(10): 4594–4598.
- [61] PARK M S, KIM J K. Breath Figure Patterns Prepared by Spin Coating in a Dry Environment[J]. *Langmuir*, 2004, 20(13): 5347–5352.
- [62] MUÑOZ-BONILLA A, IBARBOURE E, PAPON E, et al. Self-Organized Hierarchical Structures in Polymer Surfaces: Self-Assembled Nanostructures within Breath Figures[J]. *Langmuir*, 2009, 25(11): 6493–6499.
- [63] HAM H T, CHUNG I J, CHOI Y S, et al. Macroporous Polymer Thin Film Prepared from Temporarily Stabilized Water-in-Oil Emulsion[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(28): 13959–13964.
- [64] DRAHOŠ V, DELONG A. A Simple Method for Obtaining Perforated Supporting Membranes for Electron Microscopy[J]. *Nature*, 1960, 186: 104.
- [65] HIWATARI K I, SERIZAWA T, SETO F, et al. Graft Copolymers Having Hydrophobic Backbone and Hydrophilic Branches XXXIV. Fabrication and Control of Honeycomb Structure Prepared from Amphiphilic Graft Copolymers[J]. *Polymer Journal*, 2001, 33(9): 669–675.
- [66] BORMASHENKO E, POGREB R, STANEVSKY O, et al. Mesoscopic Patterning in Thin Polymer Films Formed Under the Fast Dip-Coating Process[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2005, 290(2): 114–121.
- [67] MANSOURI J, YAPIT E, CHEN V. Polysulfone Filtration Membranes with Isoporous Structures Prepared by a Combination of Dip-Coating and Breath Figure Approach[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 444: 237–251.
- [68] TANEV P T, CHIBWE M, PINNAVAIA T J. Titanium-Containing Mesoporous Molecular Sieves for Catalytic Oxidation of Aromatic Compounds[J]. *Nature*, 1994, 368: 321–323.
- [69] CORMAA, DAVIS M E. Issues in the Synthesis of Crystalline Molecular Sieves: Towards the Crystallization of Low Framework-Density Structures[J]. *ChemPhysChem*, 2004, 5(3): 304–313.
- [70] DAVIS M E. Ordered Porous Materials for Emerging Applications[J]. *Nature*, 2002, 417(6891): 813–821.
- [71] FAN S H, WINN J N, DEVENYI A, et al. Guided and Defect Modes in Periodic Dielectric Waveguides[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 1995, 12(7): 1267–1272.
- [72] XIA Y, GATES B, YIN Y, et al. Monodispersed Colloidal Spheres: Old Materials with New Applications[J]. *Advanced Materials*, 2000, 12(10): 693–713.
- [73] URBAS A, SHARP R, FINK Y, et al. Tunable Block Copolymer/Homopolymer Photonic Crystals[J]. *Advanced Materials*, 2000, 12(11): 812–814.
- [74] CAMPBELL M, SHARP D N, HARRISON M T, et al. Fabrication of Photonic Crystals for the Visible Spectrum by Holographic Lithography[J]. *Nature*, 2000, 404: 53–56.
- [75] AKOLEKAR D B, HIND A R, BHARGAVA S K. Synthesis of Macro-, Meso-, and Microporous Carbons from Natural and Synthetic Sources, and Their Application as Adsorbents for the Removal of Quaternary Ammonium Compounds from Aqueous Solution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998, 199(1): 92–98.

- [76] LEWANDOWSKI K, MURER P, SVEC F, et al. The Design of Chiral Separation Media Using Monodisperse Functionalized Macroporous Beads: Effects of Polymer Matrix, Tether, and Linkage Chemistry[J]. *Analytical Chemistry*, 1998, 70(8): 1629–1638.
- [77] XIE S F, SVEC F, FRÉCHET J M J. Rigid Porous Polyacrylamide-Based Monolithic Columns Containing Butyl Methacrylate as a Separation Medium for the Rapid Hydrophobic Interaction Chromatography of Proteins[J]. *Journal of Chromatography A*, 1997, 775(1/2): 65–72.
- [78] TENNIKOV M B, GAZDINA N V, TENNIKOVA T B, et al. Effect of Porous Structure of Macroporous Polymer Supports on Resolution in High-Performance Membrane Chromatography of Proteins[J]. *Journal of Chromatography A*, 1998, 798(1/2): 55–64.
- [79] BUSBY W, CAMERON N R, JAHODA C A B. Tissue Engineering Matrixes by Emulsion Templating[J]. *Polymer International*, 2002, 51(10): 871–881.
- [80] BANCEL S, HU W S. Confocal Laser Scanning Microscopy Examination of Cell Distribution in Macroporous Microcarriers[J]. *Biotechnology Progress*, 1996, 12(3): 398–402.
- [81] SCHUGENS C, MAQUET V, GRANDFILS C, et al. Biodegradable and Macroporous Polylactide Implants for Cell Transplantation: 1. Preparation of Macroporous Polylactide Supports by Solid-Liquid Phase Separation[J]. *Polymer*, 1996, 37(6): 1027–1038.
- [82] VAN NOORT D, RANI R, MANDENIUS C F. Improving the Sensitivity of a Quartz Crystal Microbalance for Biosensing by Using Porous Gold[J]. *Microchimica Acta*, 2001, 136(1): 49–53.
- [83] VAN NOORT D, MANDENIUS C F. Porous Gold Surfaces for Biosensor Applications[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2000, 15(3/4): 203–209.
- [84] NISHIKAWA T, NISHIDA J, OOKURA R, et al. Mesoscopic Patterning of Cell Adhesive Substrates as Novel Biofunctional Interfaces[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 1999, 10(1/2): 141–146.
- [85] CONG H L, WANG J L, YU B, et al. Preparation of a Highly Permeable Ordered Porous Microfiltration Membrane of Brominated Poly(Phenylene Oxide) on an Ice Substrate by the Breath Figure Method[J]. *Soft Matter*, 2012, 8(34): 8835–8839.
- [86] YUAN H, YU B, CONG H L, et al. Preparation of Highly Permeable BPPO Microfiltration Membrane with Binary Porous Structures on a Colloidal Crystal Substrate by the Breath Figure Method[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 461: 232–238.
- [87] RUAN X H, ZHANG K M, JIANG X B, et al. Facile Fabrication of Reinforced Homoporous MF Membranes by in Situ Breath Figure and Thermal Adhesion Method on Substrates[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 554: 291–299.
- [88] OU Y, LÜ C J, YU W, et al. Fabrication of Perforated Isoporous Membranes via a Transfer-Free Strategy: Enabling High-Resolution Separation of Cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(24): 22400–22407.
- [89] BEATTIE D, WONG K H, WILLIAMS C, et al. Honeycomb-Structured Porous Films from Polypyrrole-Containing Block Copolymers Prepared via RAFT Polymerization as a Scaffold for Cell Growth[J]. *Biomacromolecules*, 2006, 7(4): 1072–1082.
- [90] LI L, CHEN C K, LI J, et al. Robust and Hydrophilic Polymeric Films with Honeycomb Pattern and Their Cell Scaffold Applications[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(18): 2789–2796.
- [91] GALEOTTI F, CHIUSA I, MORELLO L, et al. Breath Figures-Mediated Microprinting Allows for Versatile Applications in Molecular Biology[J]. *European Polymer Journal*, 2009, 45(11): 3027–3034.
- [92] GALEOTTI F, ANDICSOVA A, YUNUS S, et al. Precise Surface Patterning of Silk Fibroin Films by Breath Figures[J]. *Soft Matter*, 2012, 8(17): 4815–4821.
- [93] HAN Y Q, ZHANG Q, HAN F L, et al. Fabrication of Conducting Polypyrrole Film with Microlens Arrays by Combination of Breath Figures and Replica Molding Methods[J]. *Polymer*, 2012, 53(13): 2599–2603.
- [94] WAN L S, LI Q L, CHEN P C, et al. Patterned Biocatalytic Films via One-Step Self-Assembly[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(37): 4417–4419.
- [95] KON K, NAKAJIMA K, KARTHAUS O. Polymer Honeycomb Templated Microporous TiO₂ Films with Enhanced Photocatalytic Activity[J]. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, 2008, 6: 161–163.
- [96] de LEÓN A S, GARNIER T, JIERRY L, et al. Enzymatic Catalysis Combining the Breath Figures and Layer-by-Layer Techniques: Toward the Design of Microreactors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(22): 12210–12219.

(责任编辑: 邓光辉)

Research Progress in Preparation of Polymer Ordered Porous Membranes by Breath Figure

LIU Wenyong^{1,2}, LIN Xianchang^{1,2}

(1. College of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;
2. Hunan Key Laboratory of Biomass Fiber Functional Materials, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: The research progress on the preparation of polymer ordered porous membranes by breath figure is reviewed, and the formation process and mechanism of porous membranes are analyzed. The effects of environmental humidity, non-aqueous atmosphere, solvent type, polymer concentration, temperature, substrate and polymer structure on the morphology and the pore size of ordered porous films prepared by breath figure are emphatically discussed. The improved method of preparing ordered porous membranes by breath figure and the application of ordered porous membranes are analyzed, while the prospect of their future development is put forward. The formation mechanism of ordered porous membranes, the preparation of nanoscale small pore size, the preparation of large-area ordered porous membranes and the intelligence of porous membranes will be the main research directions in the preparation of polymer ordered porous membranes by breath figure.

Keywords: breath figure; porous membrane; pore structure; regularity; influence factor

.....

(上接第 7 页)

Adsorption Behavior of H₂O Molecules on Surface of TiAl Alloy Based on First Principles

XIAO Peng, WANG Xin, TANG Qing, LIU Lunfeng, LI Wenyuan, LIAO Cuijiao

(College of Mechanical Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: In order to study the adsorption mechanism of H₂O molecules on γ -TiAl (111) and α_2 -Ti₃Al (0001) surfaces by electric field, the adsorption energy, state density, geometric structure and charge layout of H₂O molecules at different adsorption positions on γ -TiAl (111) and α_2 -Ti₃Al (0001) surfaces were analyzed by first principles method. The results showed that the adsorption of H₂O molecules was most stable at the top Ti position on the γ -TiAl (111) and α_2 -Ti₃Al (0001) surfaces, but the electric field was more likely to promote the interaction between H₂O molecules and α_2 -Ti₃Al (0001) surfaces, that is, α_2 -Ti₃Al was more likely to react with H₂O molecules. Thus, the dense oxide film of Ti was preferentially formed, resulting in the protection of α_2 -Ti₃Al. It is of great significance to explore the condition that γ -TiAl and α_2 -Ti₃Al single-phase have the same dissolution rate, and to improve the surface quality of the electrochemical machining of the biphasic (γ -TiAl and α_2 -Ti₃Al) TiAl alloy.

Keywords: first principles; H₂O; adsorption; γ -TiAl alloy; α_2 -Ti₃Al alloy