乳液模板法构筑聚合物表面有序多孔膜及孔结构功能化

梁静^①, 张桂兰^②, 王更新^①, 李豹^{①*}, 吴立新^①

① 吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室, 长春 130012;

② 吉林大学中日联谊医院, 长春 130033

* 联系人, E-mail: libao@jlu.edu.cn

2016-02-19 收稿, 2016-03-18 修回, 2016-03-21 接受, 2016-04-19 网络版发表

国家重点基础研究发展计划(2013CB834503)、国家自然科学基金(21074046, 21221063)、高等学校博士学科点专项科研基金(20120061110047)和吉林省“长白山学者”计划资助

摘要 模板结合自组装方法在获得聚合物表面有序孔结构和实现聚合物表面孔结构的各种应用方面具有简单方便的特点. 本文介绍和评述了通过形成乳液的方法, 将水分散到聚合物的溶液中, 并利用乳液的动态融合和界面能的平衡作用, 伴随溶剂的挥发过程, 实现水滴的有序阵列作为模板的有序多孔膜的制备. 与自上而下的水蒸气模板法不同, 乳液模板法的优势是引入的稳定剂同时也是孔内表面的修饰剂, 可以实现孔结构的表面同步自组装饰和新组分引入. 本文也介绍了乳液模板法在表面有序孔结构应用方面的新特性.

关键词 乳液模板法, 有序多孔膜, 孔内修饰, 生物功能化

聚合物表面有序多孔结构的构筑不仅为胶体与界面化学和高分子物理研究提供了新认识, 还被用于制备表面图案转移模板、光学活性层、界面性质调节载体以及作为生物界面行为控制条件等. 人们尝试将具有均匀的孔尺寸、可控的孔大小以及高比表面积等优异特性的多孔膜应用在医药^[1~3]、生物微反应器^[4]、吸附^[5,6]、催化^[7,8]、分离^[9,10]、电学以及光学材料^[11~13]等领域. 相比于自上而下的光刻和软刻蚀等发展成熟的精确图案化表面制备方法^[14], 完全的自组装方法更为简单方便, 而且可以进行更丰富的表面修饰, 例如利用胶体粒子作为模板获得反蛋白石结构的胶体晶体模板法^[15~17], 利用自然生物体作为模板的生物模板法^[18~21], 利用微相分离或者电场诱导嵌段共聚物相分离组装机法等^[22~24], 均展现了自组装的优势和特色. 其中利用漂浮在液面上的单层胶体晶体为模板制备二维有序多孔薄膜的方法具有重现性好和适用范围广等优点, 在制备纳米网和纳米

碗阵列方面表现出很好的应用潜力^[25]. 然而额外的模板去除步骤亦带来制备过程的复杂性, 并且实现孔的应用需要更多的实验步骤. 因此, 研究新的表面有序孔结构制备方法成为这一领域发展的重要需求. 近年来, 利用水滴作为模板构筑有序多孔膜的方法得到了快速发展, 其主要特点是作为模板的水滴可以在膜表面伴随水分挥发自动移除, 省略了后处理过程^[26~29]. 根据水滴来源的差异, 水滴模板法又可分为水蒸气(breath figure, 呼吸)模板法和非水蒸气模板法. 前者以分散在空气中的水蒸气在挥发的聚合物溶液表面凝聚成均匀的微小水滴占据表面位置来制备表面有序多孔膜. 这一方法在过去的二十余年里得到了快速发展, 包括在制备方法的改进^[30,31]、孔形成机理和动力学^[32~34]、孔大小和形状控制^[35,36]、孔的通透性控制^[37,38]、扩展成膜材料^[39~43]等方面都取得了代表性成果. 与此同时, 表面孔的限域制备和非平面制备^[44,45]等也得到了开发. 目前, 有关水蒸气

引用格式: 梁静, 张桂兰, 王更新, 等. 乳液模板法构筑聚合物表面有序多孔膜及孔结构功能化. 科学通报, 2017, 62: 563–575

Liang J, Zhang G L, Wang G X, et al. Construction of ordered porous polymer film and functionality of pore structure via microemulsion template method (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 563–575, doi: 10.1360/N972016-00218

模板法构筑有序多孔膜的评述文章已经非常精彩和全面^[46~57],但这不是本文的目的,不再赘言.需要指出的是,相对于表面有序孔结构的空间调节和构筑材料的快速扩展,在孔结构功能化方面,人们也尝试基于孔结构表面的各种功能化应用开展工作^[58~63].然而,由于这种方法本身的局限性,如孔内修饰和功能化仍然需要较多的实验步骤,需要借鉴软刻蚀方法等,没有获得应有的进展.此外,水蒸气作为模板需要稳定的局部空气湿度氛围和温度控制条件,不容易实现表面孔形成的过程量化调节,这也为孔结构内部修饰增加了难度.在Bunz^[47]的早期评述中提到的一些功能目前还没有得到很好实现.因此,在发展孔结构功能化方面仍然需要拓展新的方法.根据水滴模板形成机理,人们尝试改变水滴来源,将作为模板的水滴通过各种途径(如乳液)分散到聚合物有机溶液中构筑多孔膜,获得了与水蒸气方法同样的表面多孔结构^[64~67].这种非湿气流方法,不仅降低了对湿度氛围的依赖性,而且能够实现孔结构内部的同步修饰.虽然这一方法发展还不是很成熟,例如比较难于获得高度有序的表面结构,孔尺度也很难在大范围内可调,但是展现了水滴模板法所不具备的新前景.到目前为止,有关乳液模板法制备有序多孔膜的专门评述性文章还未有报道.为了更好地反映乳液模板法构筑多孔膜的研究现状和发展趋势,本文主要从这一方法的产生和基本原理、制备条件、孔内修饰方法和特点、多孔膜孔内功能化应用以及未来发展前景等几方面进行总结,期望从中获得新的认识,并为该领域进一步发展提供启发和有价值的参考.

1 乳液模板法的发展及有序多孔膜制备

水蒸气模板方法制备有序多孔膜因其简单方便的特点展现出了巨大的应用潜力,但是对于较为干燥条件下的多孔膜制备,仍然需要开发新的方法. Park和Kim^[68]为了在干燥条件下制备大面积的多孔膜,改进了水蒸气模板方法.他们将1.5%~9%(质量分数)水分别混入含有乙酸丁酸纤维素(cellulose acetate butyrate),聚苯乙烯末端单羧酸(monocarboxylated end-functional polystyrene, PS-mCOOH)和聚甲基丙烯酸甲酯(poly(methyl methacrylate), PMMA)的四氢呋喃(THF)溶液中,在较低的湿度条件下(RH=30%),通过旋涂的方法得到了高分子表面多孔膜,

如图1所示.增加湿度和减小四氢呋喃中的水含量或者减小湿度同时增加溶剂中的水含量都能得到类似的结果,说明孔结构来源于水滴模板而不是相分离,且水滴模板主要不是来源于设定的湿度气氛.多孔结构与旋涂速度关系较小,但是孔尺度的变化与加入四氢呋喃溶剂中的水含量以及高分子的浓度有密切关联,水含量小于1%时,很难得到多孔膜;而随着水含量增加,孔尺寸逐渐长大.很容易理解,由于作为模板的水滴主要来源于溶剂,在表面主要为单层孔结构时,水含量的升高一定会增加水滴的尺寸,进而获得较大的孔结构.虽然对多孔结构形成的机理解释还不令人满意,但是该方法有利于亲水性较强的高分子形成表面多孔膜,同时实现了将水从空气中自上而下的落入到膜表面改为由溶液中自下而上转移到膜表面,进而获得与水蒸气方法一致的多孔结构.韩布兴课题组^[69]用类似的方法将PMMA溶解在THF和水的混合溶剂中,发现即使只是简单地

图1 干燥条件下(RH=30%),溶解于THF(0.1 g/cm³)与不同含水量水混合溶剂中的PS-mCOOH(a, b)和PMMA(c~f)多孔膜的扫描电子显微镜(SEM)图片. 水在THF溶液中的质量百分含量: (a, c) 1.5%; (b, d) 3%; (e) 5%; (f) 9%^[68]

Figure 1 SEM images of breath figure patterns prepared by spin coating of PS-mCOOH (a, b) and PMMA (c~f) in THF (0.1 g/cm³) with various amounts of water under a dry condition (RH 30%). The amounts of water in THF solution: (a, c) 1.5wt%; (b, d) 3wt%; (e) 5wt%; and (f) 9wt%^[68]

将固体基片浸泡在溶液中然后快速提拉出来,在湿度为30%~40%的气氛中挥发,也能形成表面多孔膜.他们还将溶剂扩展到乙腈-水和THF-乙二醇等溶剂体系,都能取得类似的结果.这一方法也被其他研究者所使用,在更为宽泛的实验条件下,也得到了类似的实验结果^[70].然而这种方法也存在一定的局限性,例如孔的结构形状大多不规则,并呈现不均匀分布.这是由于溶剂与水的互溶性最终无法保证水滴的完整性,界面张力难以抑制水的不均匀分散. Ishizu等人^[71]和Pietsch等人^[72]也在后来的工作中对这个方法加以改进,但是仍然不能获得与水蒸气方法同样好的图案结构有序性.

孔状高分子作为重要的高分子材料一直得到人们的重视和发展,已经被大量应用在微电子工业中作为低介电常数材料,以及作为组织工程和三维细胞生长的骨架材料、催化剂载体、膜分离材料和无机多孔材料的模板等.在各种孔状高分子材料的制备中,微乳液和乳液方法起到了重要作用.对于单一溶液体系,相分离产生了连续相固体和流动的成孔液滴模板,而乳液滴的方便去除大大简化了材料的制备过程,因而得到了更多的应用^[73].利用乳液滴制备多孔结构高分子材料从20世纪60年代开始并在20世纪80年代得到快速发展,且一直受到重视.通过调节乳液滴含量,孔结构占有的比例可以得到精确控制.根据不同的应用目的,孔结构间可以是通透或不通透的.由于乳液处于非平衡态,乳液滴的大小可以随时间增长,并影响到最终获得的高分子材料中的孔结构尺度,增加的停留时间使最后得到的孔结构更大,如图2所示.乳液法的优势是不影响连续相的聚合反应,同时乳液滴内的反应也可以独立进行,独立的两相体系有利于脱除溶剂和去除模板.然而,这一方法并不意味着不连续孔的直接表面修饰的可行性,同时这一方法因其更注重获得连续的三维孔结构,而在表面孔结构的构筑中则应用很少.但是乳液方法至少为表面有序多孔膜的构筑提供了非常重要的启发.

水蒸气模板法中形成的水滴通常只起到了占位模板作用,在需要对表面有序孔结构内部进行功能化时还需要做进一步修饰^[75,76].虽然已见到多种孔内功能化的报道^[77~80],但是直接的功能化主要是利用修饰物与孔结构尺寸之间的匹配性实现的,如在孔内组装聚合物球等^[81].因此发展新的快捷组方

图2 2-羟乙甲基丙烯酸酯单体在水包油高内相比乳液(HIPE)体系中停留0(a), 1(b), 2(c), 12 h(d)下制备的聚(2-羟乙甲基丙烯酸酯)(polyHEMA)聚合物多孔材料的SEM图片^[74]

Figure 2 SEM images of polyHEMA materials showing the increase in void and interconnect size on increasing the time from (a) 0, (b) 1, (c) 2, and (d) 12 h, between the preparation of the HIPE oil-in-water (O/W) and its subsequent polymerization^[74]

法是扩展表面有序多孔膜应用的关键步骤.寻着乳液多孔材料的思路,本课题组^[82]利用表面活性剂为液滴稳定剂,在含有高分子(PMMA)和表面活性剂(P123)的有机溶液如氯仿或二氯甲烷中引入适量的水组分,经过适当振荡分散后,将溶液铺展到玻璃、石英、硅等固体基底表面,在较低的湿度(RH=30%~35%)条件下,待溶剂挥发后便获得了表面有序多孔膜,基本实验步骤如图3所示.此聚合物膜沿着光源的方向呈现鲜明的彩虹颜色,表明有周期性排列结构的出现. SEM(图4)结果表明孔洞的尺寸变化范围为1.8~2.0 μm . 通过多孔膜的截面SEM图可以看到,图案化多孔膜呈现单层的多孔结构排列形式,并且孔洞与孔洞之间可以是相互通透的,且孔洞底部没有直接与基底接触.与四氢呋喃-水混合体系不同,孔结构为圆形而非多边形,结构也更有序,说明乳液滴模板的形成与水蒸气模板法类似,经历了界面能控制的平衡过程.但是相比于水蒸气模板法需要较高的湿度气流,该方法由于水滴来源于溶液中,对气氛要求不高,在较干燥条件下也能获得有序结构.乳液滴所表现出来的另一个特别之处是可以直接进行孔结构的功能化.当将水溶性物质加入到乳液中时,

图3 (网络版彩色)经过振荡分散的含有PMMA和P123的二氯甲烷-水乳液滴加在玻璃基片上制备有序多孔膜的示意图

Figure 3 (Color online) The schematic diagram of preparation for porous film through casting the W/O emulsion of PMMA and P123 onto the glass slide

图4 $\text{EuSiW}_{11}/\text{PMMA}$ 杂化多孔膜的表面(a)和截面(b)SEM图片^[82]

Figure 4 SEM images viewed from top surface (a) and cross section (b) of $\text{EuSiW}_{11}/\text{PMMA}$ hybrid film^[82]

形成的图案结构并不受影响,而功能化物质则在水滴挥发后保留在孔洞内,将在下文讨论。

2 有序多孔膜的结构控制条件和机理

乳液滴是一种以不连续的液滴形式分散在与它不相混溶的另一种液体中而形成的多相分散体系。虽然乳液的存在形式有多种,当分散相为水,分散介质为油(疏水的有机溶剂)时形成的分散体系被称为油包水(W/O)型乳液(图5)。此时乳液滴的存在状态与水滴模板法形成表面有序多孔膜过程中的中后段溶液状态非常相似。

由于水在不相溶有机溶剂中乳化时形成的相界面使体系的界面自由能增加,属热力学不稳定体系,

图5 (网络版彩色)表面活性剂稳定的W/O型乳液中的液滴结构示意图

Figure 5 (Color online) The schematic diagram of the structure for W/O emulsion droplet stabilized by surfactants

易发生较快的碰撞融合。但是,如果能适当调节乳液的浓度和分散稳定性,就可以在溶剂的挥发过程中控制水滴的形成和排列及其稳定性,进而可以作为聚合物膜表面制备多孔结构的模板。表面活性剂分子具有亲水端和疏水端,能够使得溶液体系的界面状态发生明显变化。根据吉布斯吸附公式和表面活性剂的亲疏水平衡理论,表面活性剂稳定水滴的结构模型可以表述为使界面能减小。表面活性剂的加入不仅降低了油-水界面张力和水乳化时能量的消耗,也有利于水的增溶和形成的乳状液的稳定。如前所述,在通常条件下,即使用于三维孔结构材料的乳状液也需要表面活性剂来稳定。即便如此,热运动和重力的作用造成的碰撞融合也是不可避免的。在乳液滴融合速度较慢的条件下,可以认为乳液滴具有较好的相对稳定性。由于构筑表面有序孔结构需要均一大小的乳液滴模板,适当的液滴融合对获得高质量表面孔结构所需要的均匀性也是有利的。

以乳液法制备三维孔结构高分子材料过程中,为形成更大的孔比例,往往尽可能地增加乳液滴的含量,但是要获得有序表面多孔结构,同时为了控制孔结构的大小,需要较少的乳液滴含量,因此控制加入水和表面活性剂的含量成为获得制备图案化表面的重要条件。根据格里芬理论,对W/O型乳液需要用疏水性的表面活性剂作为乳化剂,这很好地解释了为什么用P123($\text{PEO}_{20}\text{-PPO}_{70}\text{-PEO}_{20}$)和双十二烷基二

甲基溴化铵稳定的乳液模板也能够获得与水蒸气法进行表面图案化完全类似的表面有序结构多孔膜。以乳液滴的结构模型和相关的溶液热力学以及平衡条件为基础,乳液滴模板法构筑高分子表面有序多孔膜的形成机理便可以得到很好地理解。如图6所示,当乳液铺展到固体表面时,P123表面活性剂稳定的小乳液滴的热运动引起了相互之间碰撞和融合,促使乳液滴不断长大。溶剂挥发的同时也产生了溶液温度梯度,使得溶液表面温度低于内部。这些原因导致表面和溶液相产生对流并进一步增强水滴之间的碰撞,在界面张力作用下达到最大尺寸。由于水的挥发速度和密度均小于所用的有机溶剂,造成大水滴不断上升并在溶液的表面发生相分离。在热毛细力和对流的作用下,水滴以密堆积排列。有机溶剂和水挥发完全后,水滴印记留在聚合物表面,形成了蜂窝状图案。显然,溶液表面合适的湿度是很有必要的,因为悬浮在乳液表面的水滴的挥发是不可避免的,这会降低溶液表面水滴含量,继而导致小水滴和大水滴之间的平衡被破坏。当溶剂完全挥发以后,任何溶解在水滴中的添加物都可以自动富集和沉积在形成的孔洞内表面,自然地修饰了孔结构。相对于水蒸气模板法形成机理,当水蒸气落入有机溶剂中并发生融合长大后,两者在随后发生的过程非常相近。

从这一过程出发不难发现,多种因素会影响最终有序多孔膜结构的形成。对表面活性剂来说,界面能的降低主要来源于表面活性剂在油-水界面上形成的亲水端朝向水分散相,疏水端朝向有机连续相的单分子层。表面活性剂在界面上的吸附量越大,界面张力下降越低,单分子层在界面上排列越紧密,最终

图6 (网络版彩色)表面活性剂稳定的W/O型聚合物乳液浇筑在固体表面铺展形成表面孔结构的机理示意图。液滴内为水溶性无机粒子功能添加物

Figure 6 (Color online) The schematic mechanism for the preparation of porous surface through spreading the W/O emulsion onto the solid slide. The particles in the liquid droplets are inorganic compound

乳状液也越稳定。乳液挥发时,液滴的融合使得溶液的总表面积减小,也就是说加入的确定量的表面活性剂此时在界面含量增大,因而提高了液滴的稳定性。界面平衡的结果使得液滴保持比较一致的大小。由于表面活性剂的界面稳定化作用与表面活性剂亲水端的电荷和基团性质无关,而因中性、两性,阳离子和阴离子都可以作为界面稳定剂。但是从另一方面看,这些亲水基团的变化最终反应在孔结构形成后的表面性质上,使孔的内表面表现出不同的化学性质,这也为孔结构的后修饰提供了重要条件。由于孔的内表面和孔外的连续相表面具有不同化学性质,因而可以在膜表面没有掩盖的条件下进行选择化学和物理修饰,这一特性在后面会有进一步描述。溶剂的选择性在以乳液方法制备有序多孔膜上也起到重要作用。在一定的乳液滴大小条件下,有机溶剂和水之间存在密度差异。在重力作用下,当分散介质密度大于水时,乳液滴上浮,当分散介质密度小于水分散相时,乳液滴则下沉。为了保证所获得的乳液滴模板能够有序的分布在膜表面,选择密度较大的分散介质是必要的。另一方面,为了保证乳液滴作为不连续相,与水的不互溶性也非常重要。因为在获得乳液过程中,表面活性剂作为稳定剂已经能很好地稳定水滴,有机相的高分子只是作为成膜物质存在,因此对成膜材料没有特殊要求,只要具有较好的成膜性和溶解性,均能获得有序多孔膜。在获得规则排列、孔结构尺度均匀的有序多孔膜过程中,初始乳液滴的浓度(加入的水含量)和大小非常重要。关键的因素有2个,一个是水含量,另一个是初始液滴大小。水含量较大时,溶剂挥发时不容易形成均匀的液滴,进而影响到图案的有序性。而水含量过小时,乳液滴无法覆盖整个表面,也达不到有序孔结构的要求。相对于达到挥发平衡时液滴尺度,初始液滴如果大于平衡液滴大小,在形成多孔膜后会出现孔结构大小不一,导致无序性。实验结果证明,只有在初始液滴的尺度较小时,才能在溶剂挥发过程中逐渐长大到平衡尺度,从而更有利于获得孔结构均匀有序的多孔膜。

3 孔内修饰方法和表征

乳液滴方法因为可以将与水互溶的物质通过水相引入到体系中来,在溶剂挥发过程中,因其与有机连续相不溶而留在多孔结构内,这种一步孔结构功

能化方法是水蒸气模板法所不具备的. Liang等人^[82]将含有PMMA和P123的二氯甲烷溶液与含有无机多金属氧簇($K_{13}[Eu(SiW_{11}O_{39})_2] \cdot 28H_2O$, $EuSiW_{11}$)水溶液共混, 通过超声或者振荡的方式制备得到均匀分散的乳液, 得到的乳液滴可以在溶液中保持10 h不变, 动态光散射表明液滴的大小为150~180 nm. 将此微乳液在玻璃基板上铺展, 待有机溶剂和水完全挥发, 就得到有序多孔聚合物膜. 沿着光源的方向, 可发现此聚合物膜呈现鲜明的彩虹色, 表明由于光的衍射导致的周期性排列结构的出现. 这种加入了无机多阴离子 $EuSiW_{11}$ 的杂化膜结构可以通过SEM作进一步的表征. 图7(a)展现了在大范围内高度有序排列的蜂窝状图案化表面结构, 并且球形的孔洞以六方堆积的形式均匀地分布在整個多孔膜上. 统计分析结果显示, 孔洞的尺寸为 $1.9 \pm 0.1 \mu m$, 孔与孔之间的间距为 $1.0 \pm 0.1 \mu m$, 孔洞的深度为 $3.2 \pm 0.1 \mu m$. 通过改变实验条件, 可以获得不同孔径的有序多孔膜.

通过对各种添加组分在此无机/有机杂化膜中的位置表征进一步证实了对孔结构的同步修饰. 由于无机和有机组分中含有的元素种类不同, 所以能量散射X射线能谱分析可以作为有力的表征手段来确定膜中各组分的位置. W和Si元素只存在于无机簇中, 而C元素只存在于PMMA和P123聚合物中, 因此, 利用C, Si和W元素分布的差异可判断孔结构的表面化学组成情况. 在EDX结果当中显示, C元素遍及整个膜的连续相, 在不连续的六方阵列内的含量较少, 表明连续相为聚合物(图7(b)). 与C元素的分布情况相反, Si元素全部都位于C元素含量很少的有序排列的不连续区域当中, 表明无机簇被很好的限制在孔结构的区域当中(图7(c)). 由于元素扫描主要发生在膜表面, 且孔结构下面聚合物层的阻挡作用, 导致检测到的Si元素不会来源于固体基底. W元素富集在与Si元素相同的位置, 进一步地证明了大多数的无机簇被固定在孔结构内部(图7(d)). 而在对比实验中, 如果不在溶液中加入水组分, 仅由PMMA和P123组成的膜在同样条件下只展现出一个平滑的表面, 证明乳液滴在制备有序孔结构表面中起到了至关重要的作用. 其他的无机多阴离子簇如 $Na_9[EuW_{10}O_{36}] \cdot 32H_2O$, $K_{12.5}Na_{1.5}[NaP_5W_{30}O_{110}] \cdot 15H_2O$, $K_9CoW_{12}O_4$ 和 $Na_3(H_2O)_6[Al(OH)_6Mo_6O_{18}] \cdot 2H_2O$, 水溶性的纳米粒子体系以及水溶性的有机物等, 都可以一步实现孔结构的修饰而不影响孔的有序性.

图7 (网络版彩色) $EuSiW_{11}$ 负载PMMA多孔膜的表面形貌(a)以及碳元素(b)、硅元素(c)和钨元素(d)在杂化膜中的分布情况^[82]

Figure 7 (Color online) (a) SEM image and EDX analysis of $EuSiW_{11}$ -incorporated porous PMMA film on glass substrate for element distribution of C (b), Si (c), and W (d)^[82]

Zhang等人^[83]尝试利用嵌段共聚物聚苯乙烯-*b*-聚甲基丙烯酸乙二醇酯, 通过乳液模板法构筑多孔膜, 期望在不加表面活性剂的条件下将蛋白引入到孔结构中(图8). 他们也尝试用不同的聚合物获得表面孔结构. 但是, 由于聚合物作为乳液滴的稳定剂, 导致液滴的融合及稳定都受到高分子链影响, 得到图案结构还不够有序, 而组装的蛋白主要集中在孔结构的外面, 难以形成蛋白的孔内定位和再修饰.

Liang等人^[82]利用前述方法, 在引入无机多阴离子簇的基础上, 通过控制蛋白的表面电荷, 实现了孔内多金属氧簇表面对蛋白的选择性识别, 扩展了聚合物表面的定位功能化途径. 由于多孔膜的连续相与孔结构内表面之间显著的化学性质差异, 即多孔膜浸入到蛋白溶液中, 吸附只发生在孔的内部. 研究表明^[84], 在溶液中无机多阴离子簇可以与蛋白通过静电作用结合. 而此类的作用力同样可以转移到界面上, 使图案化的聚合物多孔膜可以应用于选择性的吸附蛋白. 作为一个典型例子, 选用带有荧光的含稀土无机簇 EuW_{10} 来修饰孔结构, 然后将多孔膜分别放入牛血清蛋白(BSA)和血红蛋白(hemoglobin)的溶液中后取出清洗. 如图9所示, 与能量散射X射线分析结果类似, 可以观察到六方形式排列的圆形荧光区域, 证明无机簇已被修饰到孔结构内表面. 当将多孔膜浸泡到荧光染料Cy3标记的hemoglobin溶液后, 共聚焦荧光显微镜图片显示出强的hemoglobin-Cy3红色荧光图案, 此荧光图案所处的位置与 EuW_{10} 的荧

图 8 (网络版彩色)PS-*b*-PHEMA₆₀ 蜂窝状多孔膜在二硫化碳(a, b)和二氯甲烷(c, d)溶剂中制备获得的显微镜图片. 其中, (b)是SEM图片, 其他均为光学显微镜结果^[83]

Figure 8 (Color online) Micrographs of honeycomb films prepared from PS-*b*-PHEMA₆₀ reverse emulsion in CS₂ (a, b) and CH₂Cl₂ (c, d)^[83]

光位置一致. 同样地, 当图案化的多孔膜浸入到FITC标记的BSA水溶液后, 由于蛋白与无机簇之间的静电作用力, 使来源于BSA的绿色荧光同样选择性的富集在孔结构内. 与无机簇图案诱导的蛋白图案相比较, 采用类似的步骤, 当没有无机组分修饰的多孔膜浸入到BSA-FITC水溶液以后, 多孔表面的荧光较弱, 说明多孔膜对于蛋白的吸附是非常弱的, 并且整个多孔膜中没有发现选择性识别作用.

另一个例子是, Ma等人^[85]以聚苯乙烯为连续相, 以双十二烷基二甲基溴化铵为稳定剂, 将制备的乳液铺展到玻璃基底上, 得到了完全一样的有序多孔膜. 所不同的是, 他们只是简单地将蛋白质分散在乳液滴中, 随着溶剂的挥发, 也可以实现蛋白在孔内部的组装. 通过对荧光标记的BSA蛋白的荧光截面强

度分析, 以溶液携带的方法, 蛋白往往落在孔结构的底部, 孔洞表面的上沿则较少. 这种分布差异符合水滴蒸发后溶质留在底部的一般规律. 有趣的是, 如果将修饰的多孔膜浸入到抗体修饰的BSA溶液中, 然后用磷酸盐缓冲液(PBS)冲洗, 可以发现抗体BSA能够很好地结合到孔内的BSA上. 这样的蛋白识别作用还可以继续进行, 当把已修饰了抗体BSA的有序多孔膜浸入荧光标记的山羊抗兔IgG (FITC-IgG)二抗溶液中并加以冲洗, 可以发现二抗均组装在孔的内部. 这一结果表明, 乳液滴方法因其孔的内外表面化学性质差异, 可以更容易修饰, 过程也更为简单方便.

4 多孔膜孔结构的功能化应用

不仅水溶性独立组分可以通过一步制备引入到孔结构里面, 也可以利用表面活性剂的表面电荷实现孔内的层层组装过程, 从而更有利于孔的功能化. 如图10所示, Liang等人^[86]同样利用这种孔内部修饰了阳离子的聚苯乙烯有序多孔膜, 然后将其浸入到聚丙烯酸溶液中, 其孔洞的内表面便可以覆盖一层聚阴离子. 利用这一可修饰的孔表面, 此结构可被用作高效负载和释放蛋白的载体. 由于孔内和膜表面存在化学差异, 仅仅通过化学反应也能将不同分子在孔内表面进行连续修饰. 如孔内修饰的聚丙烯酸表面, 在胺基苯硼酸溶液中进行酰胺化后, 可以再与海藻酸钠形成硼酸酯, 便构筑了负电荷的孔洞内表面. 这使得任何带有正电荷的聚阳离子都能通过静电作用在孔内获得进一步组装. 当将经过多步修饰后的孔内为海藻酸钠的多孔膜浸入到胰岛素聚集体溶液中时, 带正电荷的胰岛素聚集体便负载于多孔膜的孔结构内部. 相比于平面组装, 利用孔洞内表面负载蛋白能够达到更高的负载量. 当制备的多孔膜遇到葡萄糖的微环境时, 由于葡萄糖与硼酸基有更

图 9 (网络版彩色)(a) EuW₁₀ 图案化的PMMA多孔膜; 多孔膜浸泡到hemoglobin-Cy3(b)和BSA-FITC水溶液(c)后的共聚焦荧光图片^[82]

Figure 9 (Color online) CLSM images of EuW₁₀ patterned PMMA film before (a) and after encountering the immersion in hemoglobin-Cy3 (b) and BSA-FITC aqueous solutions (c) with the same concentration for 30 min^[82]

图10 孔膜孔洞内表面修饰、负载和释放胰岛素聚集体的化学过程示意图^[86]

Figure 10 The chemical process for the modification of the inner surface of the cavities, load and release of insulin aggregates on the patterned porous PS film^[86]

强的结合力, 就会替代海藻酸钠的结合, 使得胰岛素聚集体与海藻酸钠一起脱离, 从孔内部释放出来. 实验结果表明, 胰岛素的释放与葡萄糖的浓度有明显的依赖关系, 浓度越高释放量也越大. 对释放效率检测结果表明, 超过95%的胰岛素都能释放出来.

不仅如此, Ma等人^[87]利用孔内的层层修饰方法, 实现了孔洞内细胞的定位组装. 为了加强与细胞的匹配, 增加细胞与孔内表面的作用力, 他们在阳离子表面活性剂稳定的聚苯乙烯多孔膜中, 在阳离子孔洞内表面又进行了聚电解质修饰. 通过静电组装聚苯乙烯磺酸钠(PSS)之后, 再组装一层支化的聚酰亚胺(PEI). 共聚焦荧光显微镜结果证实了荧光标记的PEI已经静电组装到了孔结构内表面, 得到了适合于表面带有负电荷的细胞吸附的有序多孔膜. 考虑到孔洞的直径(3~5 μm)和所带的表面电荷, 酵母细胞被作为研究对象, 实现其在孔结构内的定位组装. 对于酵母细胞来说, 其表面带有大量负电荷而且尺寸刚好适合进入孔结构内. 当将修饰后的有序多孔膜浸入到酵母细胞培养液中, 取出并经过淋洗过程后, SEM结果证明细胞已经进入到了孔结构内部. 因为细胞与孔内表面存在相互作用, 即使经过磷酸缓冲溶液的清洗也不会脱离, 但是当这种相互作用力不足时, 细胞便会脱离. 由于吸附了细胞后的孔结构内

部的剩余空间不足以提供足够的表面再结合其他细胞, 经过清洗过程后每个孔就只能容纳1个细胞. 而当以大肠杆菌进行组装时, 由于大肠杆菌相对孔结构更小, 则可以组装多个细胞. 有趣的是, 组装在孔结构内的细胞能够保持其活性. 对组装的酵母细胞用DAPI染色, 发现位于孔结构内部的细胞核已经被染色. Ma等人^[87]还利用检测活细胞的荧光素二乙酸盐(fluorescein diacetate)验证组装的细胞, 结果发现能对细胞染色, 而死亡的细胞无法染色, 说明细胞并没有因为组装到孔结构内部而死亡, 如图11所示. 将组装后的细胞进行原位培养, 发现细胞可以继续生长, 直至充满整个孔结构内部. 一个新的发现是, 组装到孔结构中的细胞继续存放于培养基中却不能进行增殖, 出现了增殖抑制现象. 而一旦将组装的细胞释放到自由的培养环境中时, 细胞的增值便可继续进行. 细胞在孔内可以用于研究细胞的转染研究. 当将组装的聚阴离子改为绿色荧光蛋白DNA时, 通过共聚焦显微镜可以观察到酵母细胞中表达出来的绿色荧光. 当组装修饰层的层数为8层时, 转染效果最好, 表达量也最多.

5 结论和发展前景

乳液滴模板法制备聚合物表面有序多孔膜代表

图 11 (网络版彩色)组装细胞的多孔膜的共聚焦显微镜(a)和SEM(b)图片; (c) 经过二乙氧基荧光素(FDA)处理后的负载细胞的多孔膜的共聚焦显微镜结果. 其中, 绿色荧光的存在证明细胞活性的保持^[87]

Figure 11 (Color online) CLSM (a) and SEM (b) images of the film after yeast cell adhesion. (c) CLSM image of the FDA treated porous film with cells in pores, where green fluorescence implies FDA localized inside the cells with viability^[87]

了一种水分来源不同的水滴模板法. 这一方法依据乳液结构形成模型以及与水蒸气模板法相近的液滴阵列形成机制, 获得表面蜂窝状孔结构. 该方法不依赖空气中的水组分, 对制备的环境条件要求较低, 也足够简单, 是对水滴模板法制备表面蜂窝状孔结构的很好补充. 重要的是, 乳液滴模板法为实现孔结构的功能化提供了简便而温和的途径, 从而有利于更多的分散表面和连续表面的选择性组装和化学修饰.

当然, 该方法还处于发展阶段, 如能控制好乳液中水组分含量, 则可以得到多层的孔结构, 甚至是通透的孔结构. 此外, 通过调节表面活性剂和乳液浓度等改进孔结构大小、发展大面积制备有序表面结构的方法以及实现在生物相关体系的应用等亦是很重要的研究方向. 本课题组的初步研究证明, 使用该方法制备的有序多孔膜不仅能用于细胞定位组装, 而且可以对细胞进行更多功能化, 如细胞的不对称修饰等.

参考文献

- 1 Qian L, Zhang H F Controlled freezing and freeze drying: A versatile route for porous and micro-/nano-structured materials. *Chem Technol Biotechnol*, 2011, 86: 172–184
- 2 Nemoto J, Uraki Y, Kishimoto T. Production of mesoscopically patterned cellulose film. *Bioresour Technol*, 2005, 96: 1955–1958
- 3 Adiga S P, Jin C M, Curtiss L A, et al. Nanoporous membranes for medical and biological applications. *Nanomed Nanobiotechnol*, 2009, 1: 568–581
- 4 Kabuto T, Hashimoto Y, Karthaus O. Thermally stable and solvent resistant mesoporous honeycomb films from a crosslinkable polymer. *Adv Funct Mater*, 2007, 17: 3569–3573
- 5 Wijnhoven J E G J, Vos W L. Preparation of photonic crystals made of air spheres in titania. *Science*, 1998, 281: 802–804
- 6 Hollandt B T, Blandford C E, Stein A. Synthesis of macroporous minerals with highly ordered three-dimensional arrays of spheroidal voids. *Science*, 1998, 281: 538–540
- 7 Guo Y H, Hu C W, Feng S H, et al. Microporous decatungstates: Synthesis and photochemical behaviour. *Chem Mater*, 2001, 13: 4058–4064
- 8 Bolognesi A, Mercogliano C, Turturro A, et al. Self-organization of polystyrenes into ordered microstructured films and their replication by soft lithography. *Langmuir*, 2005, 21: 3480–3485
- 9 Zakhidov A A, Baughman R H, Lqbal Z. Carbon structures with three-dimensional periodicity at optical wavelengths. *Science*, 1998, 282: 897–901
- 10 Vlasov Y A, Yao N, Norris D J. Synthesis of photonic crystals for optical wavelengths from semiconductor quantum dots. *Adv Mater*, 1999, 11: 165–169
- 11 Jiang P, Hwang K S, Colvin V L, et al. Template-directed preparation of macroporous polymers with oriented and crystalline arrays of voids. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 11630–11637
- 12 Yu C L, Zhai J, Jiang L, et al. Water-assisted fabrication of polyaniline honeycomb structure film. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 4586–4589
- 13 Imada M, Noda S, Sasaki G, et al. Coherent two-dimensional lasing action in surface-emitting laser with triangular-lattice photonic crystal structure. *Appl Phys Lett*, 1999, 75: 316–318
- 14 Khang D, Yoon H, Lee H H. Photoinduced tuning of optical stop bands in azopolymer based inverse opal photonic crystals. *Adv Mater*, 2001, 13: 749–752

- 15 Hong J C, Park J H, Kim D Y, et al. Photoinduced tuning of optical stop bands in azopolymer based inverse opal photonic crystals. *Adv Funct Mater*, 2007, 17: 2462–2469
- 16 You B, Shi L, Zi J, et al. A facile method for fabrication of ordered porous polymer films. *Macromolecules*, 2008, 41: 6624–6626
- 17 Li C, Hong G S, Qi L M. Facile fabrication of honeycomb-patterned thin films of amorphous calcium carbonate and mosaic calcite. *Chem Mater*, 2010, 22: 3206–3211
- 18 Shin Y, Li X S, Exarhos G J, et al. Synthesis of hierarchical titanium carbide from titania-coated cellulose paper. *Adv Mater*, 2004, 16: 1212–1215
- 19 Shin Y, Wang C, Exarhos G J. Synthesis of SiC ceramics by the carbothermal reduction of mineralized wood with silica. *Adv Mater*, 2005, 17: 73–77
- 20 Huang J, Kunitake T. Nano-precision replication of natural cellulosic substances by metal oxides. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 11834–11835
- 21 Meldrum F, Seshadri R. Porous gold structures through templating by echinoid skeletal plates. *Chem Commun*, 2000, (1): 29–30
- 22 Tang C B, Bang J, Wang J, et al. Square packing and structural arrangement of ABC triblock copolymer spheres in thin films. *Macromolecules*, 2008, 41: 4328–4339
- 23 Xiang H, Lin Y, Russell T P. Electrically induced patterning in block copolymer films. *Macromolecules*, 2004, 37: 5358–5363
- 24 Morikawa Y, Nagano S, Seki T, et al. Optical alignment and patterning of nanoscale microdomains in a block copolymer thin film. *Adv Mater*, 2006, 18: 883–886
- 25 Li Y, Qi L M. Advances in fabrication of two-dimensionally ordered porous membranes by nanosphere lithography at the gas-liquid interface (in Chinese). *Acta Chim Sin*, 2015, 73: 869–876 [李扬, 齐利民. 气液界面胶体球刻蚀法制备二维有序多孔薄膜. *化学学报*, 2015, 73: 869–876]
- 26 Widawski G, Rawiso M, Francois B. Self-organized honeycomb morphology of star-polymer polystyrene films. *Nature*, 1994, 369: 387–389
- 27 Srinivasarao M, Collings D, Patel S, et al. Three-dimensionally ordered array of air bubbles in a polymer film. *Science*, 2001, 292: 79–83
- 28 Francois B, Pitois O, Francois J. Polymer films with a self-organized honeycomb morphology. *Adv Mater*, 1995, 7: 1041–1044
- 29 Pitois O, Francois B. Formation of ordered micro-porous membranes. *Eur Phys J B*, 1999, 8: 225–231
- 30 Fan D W, Jia X F, Liu T B, et al. Self-patterning of hydrophobic materials into highly ordered honeycomb nanostructures at the air/water interface. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 119: 3342–3345
- 31 Ding J Y, Zhang A J, Ma Z, et al. Breath figure in non-aqueous vapor. *Soft Matter*, 2013, 9: 506–514
- 32 Karthaus O, Maruyama N, Hashimoto T, et al. Water-assisted formation of micrometer-size honeycomb patterns of polymers. *Langmuir*, 2000, 16: 6071–6076
- 33 Govor V L, Bashmakov A I, Parisi J, et al. Self-organized networks based on conjugated polymers. *Adv Mater* 2001, 13: 588–591
- 34 Wang W, Du C, Lin, S L, et al. Directional photomanipulation of breath figure arrays. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 12116–12119
- 35 Hirai Y, Yabu H, Shimomura M, et al. Arrays of triangular shaped pincushions for SERS substrates prepared by using self-organization and vapor deposition. *Chem Commun*, 2010, 46: 2298–2300
- 36 Li J, Peng J, Han Y C, et al. Ordered honeycomb-structured gold nanoparticle films with changeable pore morphology: From circle to ellipse. *Langmuir*, 2005, 21: 2017–2021
- 37 Yabu H, Jia R, Shimomura M, et al. Preparation of highly oriented nano-pit arrays by thermal shrinking of honeycomb-patterned polymer films. *Adv Mater*, 2008, 20: 4200–4204
- 38 Wan L S, Li J W, Xu Z K, et al. Ordered microporous membranes templated by breath figures for size-selective separation. *J Am Chem Soc*, 2011, 134: 95–98
- 39 Bu W F, Li H L, Wu L X, et al. Polyoxometalate-based vesicle and its honeycomb architectures on solid surfaces. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 8016–8017
- 40 Sun H, Li W, Wu L X, et al. Honeycomb-patterned films fabricated by self-organization of DNA-surfactant complexes. *Langmuir*, 2009, 25: 10466–10472
- 41 Sun H, Li W, Wu L X, et al. Self-organized honeycomb structures of Mn12 single-molecule magnets. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 14674–14680
- 42 Sun H, Li H L, Wu L X. Micro-patterned polystyrene surfaces directed by surfactant-encapsulated polyoxometalate complex via breath figures. *Polymer*, 2009, 50: 2113–2122
- 43 Margapoti E, Gentili D, Cavallini M, et al. Tailoring of quantum dot emission efficiency by localized surface plasmon polaritons in self-organized mesoscopic rings. *Nanoscale*, 2014, 6: 741–744
- 44 Gong J L, Sun L H, Svrcek V, et al. Fabrication of multi-level carbon nanotube arrays with adjustable patterns. *Nanoscale*, 2012, 4: 278–283

- 45 Ding J Y, Gong J L, Svrcek V, et al. Constructing honeycomb micropatterns on nonplanar substrates with high glass transition temperature polymers. *J Colloid Interfaces Sci*, 2012, 380: 99–104
- 46 Stenzel M H, Kowollik-barner C, Davis T P. Formation of honeycomb-structured, porous films via breath figures with different polymer architectures. *J Polym Sci Pt A Polym Chem*, 2006, 44: 2363–2375
- 47 Bunz U H F. Breath figures as a dynamic templating method for polymers and nanomaterial. *Adv Mater*, 2006, 18: 973–989
- 48 Sun H, Wu L X. Ordered honeycomb-patterned films via breath figures (in Chinese). *Prog Chem*, 2010, 22: 1784–1798 [孙航, 吴立新. 水滴模板法构筑蜂窝状有序多孔薄膜. *化学进展*, 2010, 22: 1784–1798]
- 49 Li L, Zhong Y W, Li J, et al. A novel path to patterning based on the static breath figure technique (in Chinese). *Acta Phys Chim Sin*, 2010, 26: 1135–1142 [李磊, 钟雅文, 李剑, 等. 基于静态呼吸图技术的图案化方法. *物理化学学报*, 2010, 26: 1135–1142]
- 50 Hernández-Guerrero M, Stenzel M H. Honeycomb structured polymer films via breath figures. *Polym Chem*, 2012, 3: 563–577
- 51 Zhang A J, Bai H, Li L. Breath figure: A nature-inspired preparation method for ordered porous films. *Chem Rev*, 2015, 115: 9801–9868
- 52 Wan L S, Zhu L W, Xu Z K, et al. Multiple interfaces in self-assembled breath figures. *Chem Commun*, 2014, 50: 4024–4039
- 53 Muñoz-Bonilla A, Fernández-García M, Rodríguez-Hernández J. Towards hierarchically ordered functional porous polymeric surfaces prepared by the breath figures approach. *Prog Polym Sci*, 2014, 39: 510–554
- 54 Escalé P, Rubatát L, Save M, et al. Recent advances in honeycomb-structured porous polymer films prepared via breath figures. *Eur Polym J*, 2012, 48: 1001–1025
- 55 Bai H, Du C, Li L, et al. Breath figure arrays: Unconventional fabrications, functionalizations, and applications. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 12240–12255
- 56 Li Z G, Ma X Y, Guan X H, et al. Functional applications of ordered honeycomb-patterned porous films based on the breath figure technique (in Chinese). *Acta Phys Chim Sin*, 2015, 31: 393–411 [栗志广, 马晓燕, 管兴华, 等. 呼吸图案法制备蜂窝状有序多孔薄膜及其功能化应用. *物理化学学报*, 2015, 31: 393–411]
- 57 Dou Y Y, Jin M L, Shui L L, et al. Breath figure method for construction of honeycomb films. *Membranes*, 2015, 5: 399–424
- 58 Yabu H, Takebayashi M, Shimomura M, et al. Superhydrophobic and lipophobic properties of self-organized honeycomb and pincushion structures. *Langmuir*, 2005, 21: 3235–3237
- 59 Beattie D, Wong K H, Stenzel M H, et al. Honeycomb-structured porous films from polypyrrole-containing block copolymers prepared via RAFT polymerization as a scaffold for cell growth. *Biomacromolecules*, 2006, 7: 1072–1082
- 60 Yabu H, Shimomura M. Simple fabrication of micro lens arrays. *Langmuir*, 2005, 21: 1709–1711
- 61 Wang J, Shen H X, Chen S, et al. Multifunctional ionomer-derived honeycomb-patterned architectures and their performance in light enhancement of light-emitting diodes. *J Mater Chem*, 2012, 22: 4089–4096
- 62 Bhadra S, Kim N H, Lee J H, et al. Hyperbranched poly(benzimidazole-co-benzene) with honeycomb structure as a membrane for high-temperature proton-exchange membrane fuel cells. *J Power Sources*, 2010, 195: 2470–2477
- 63 Kojima M, Nakanishi T, Shimomura M, et al. Photo-patterning of honeycomb films prepared from amphiphilic copolymer containing photochromic spiropyran. *Chem Commun*, 2010, 46: 3970–3972
- 64 Koh H D, Kang N G, Lee S. Fabrication of an open Au/nanoporous film by water-in-oil emulsion-induced block copolymer micelles. *Langmuir*, 2007, 23: 12817–12820
- 65 Ishizu K, Makino M, Uchida S, et al. Emulsion-induced ordered microporous films using amphiphilic poly(ethylene oxide)-block-poly *n*-butyl isocyanate) block copolymers. *J Appl Polym Sci* 2008, 108: 3753–3759
- 66 Nishikawa T, Nishida J, Shimomura M, et al. Web-structured films of an amphiphilic polymer from water in oil emulsion: Fabrication and characterization. *Langmuir*, 2000, 16: 1337–1342
- 67 Ham H T, Chung I J, Kim S O, et al. Macroporous polymer thin film prepared from temporarily stabilized water-in-oil emulsion. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 13959–13964
- 68 Park M S, Kim J K. Breath figure patterns prepared by spin coating in a dry environment. *Langmuir*, 2004, 20: 5347–5352
- 69 Wang Y, Liu Z M, Yang G Y, et al. Micropatterned polymer surfaces induced by nonsolvent. *Langmuir*, 2006, 22: 1928–1931
- 70 Madej W, Budkowski A, Rysz J, et al. Breath figures in polymer and polymer blend films spin-coated in dry and humid ambience. *Langmuir*, 2008, 24: 3517–3524
- 71 Ishizu K, Makino M, Uchida S. Emulsion-induced ordered microporous films based on micelles of amphiphilic poly(ethylene oxide)-block-poly(methyl methacrylate) diblock copolymers. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28: 882–887
- 72 Pietsch T, Gindy N, Fahmi A. Nano- and micro-sized honeycomb patterns through hierarchical self-assembly of metal-loaded diblock copolymer vesicles. *Soft Matter*, 2009, 5: 2188–2197
- 73 Kimmins S D, Cameron N R. Functional porous polymers by emulsion templating: Recent advances. *Adv Funct Mater*, 2011, 21: 211–223

- 74 Kovacic S, Stefanec D, Krajnc P. Highly porous open-cellular monoliths from 2-hydroxyethyl methacrylate based high internal phase emulsions (HIPEs): Preparation and void size tuning. *Macromolecules*, 2007, 40: 8056–8060
- 75 Zhang Y, Wang C. Micropatterning of proteins on 3D porous polymer films fabricated by using the breath-figure method. *Adv Mater*, 2007, 19: 913–916
- 76 Min E H, Wong K H, Stenzel M H. Microwells with patterned proteins by a self-assembly process using honeycomb-structured porous films. *Adv Mater*, 2008, 20: 3550–3556
- 77 Galeotti F, Mröz W, Bolognesi A. CdTe nanocrystal assemblies guided by breath figure templates. *Soft Matter*, 2011, 7: 3832–3836
- 78 Sanz de León A, Rodríguez-Hernández J, Cortajarena A L. Honeycomb patterned surfaces functionalized with polypeptide sequences for recognition and selective bacterial adhesion. *Biomaterials*, 2013, 34: 1453–1460
- 79 Sun W, Ji J, Shen J. Rings of nanoparticle-decorated honeycomb-structured polymeric film: The combination of pickering emulsions and capillary flow in the breath figures method. *Langmuir*, 2008, 24: 11338–11341
- 80 Li X F, Zhang L, Xu J, et al. A bottom-up approach to fabricate patterned surfaces with asymmetrical TiO₂ microparticles trapped in the holes of honeycomblike polymer film. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 3736–3739
- 81 Lu M H, Zhang Y. Microbead patterning on porous films with ordered arrays of pores. *Adv Mater*, 2006, 18: 3094–3098
- 82 Liang J, Ma Y Y, Wu L X, et al. Polyanion cluster patterning on polymer surface through microemulsion approach for selective adsorption of proteins. *J Colloid Interfaces Sci*, 2013, 409: 80–87
- 83 Zhang W X, Wan L S, Xu Z K. Macroporous, protein-containing films cast from water-in-oil emulsions featuring a block-copolymer. *Soft Matter*, 2011, 7: 4221–4227
- 84 Zhang G J, Keita B, Nadjo L, et al. Polyoxometalate binding to human serum albumin: A thermodynamic and spectroscopic approach. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 11253–11259
- 85 Ma Y Y, Liang J, Wu L X, et al. Honeycomb micropatterning of proteins on polymer films through the inverse microemulsion approach. *Chem Eur J*, 2012, 18: 526–531
- 86 Liang J, Ma Y Y, Wu L X, et al. A patterned porous polymer film for localized capture of insulin and glucose-responsive release. *J Mater Chem B*, 2015, 3: 1281–1288
- 87 Ma Y Y, Zhou M C, Wu L X, et al. Selective adhesion and controlled activity of yeast cells on honeycomb-patterned polymer films via a microemulsion approach. *Chem Commun*, 2014, 50: 15882–15885

Summary for “乳液模板法构筑聚合物表面有序多孔膜及孔结构功能化”

Construction of ordered porous polymer film and functionality of pore structure via microemulsion template method

LIANG Jing¹, ZHANG GuiLan², WANG GengXin¹, LI Bao^{1*} & WU LiXin¹

¹ State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials, Jilin University, Changchun 130012, China;

² China-Japan Union Hospital of Jilin University, Changchun 130012, China

* Corresponding author, E-mail: libao@jlu.edu.cn

Surface ordered porous polymer films have shown the great application prospect in the fields of optoelectronic devices, separation, bioscience, filtration and medicine. Among the various kinds of self-assembled methods, water droplet template approach has been widely investigated owing to its easy operation, wide application and low cost features. In this paper, we present and review the preparation of ordered porous polymer films via microemulsion method and the functionalization of cavity structures. We firstly introduce the development of microemulsion approach, the detail preparation procedures, morphology and dimension of ordered porous surfaces which usually exhibit hexagonal close packed honeycomb structures at several micrometers. Then we discuss the influence factors of preparation for ordered cavity structures, such as the surfactant, solvent, water content, droplet dimension and so on, and after that we provide the formation mechanism of porous films through microemulsion method utilizing the dynamic integration, thermal capillary force and interface energy balance concepts. Further, we discuss the modification method of cavity inner surface which realizes the local assembly of diverse functional water-soluble components into the cavities by just adding these compounds into water phase of emulsion solution, and several kinds of water soluble components have been adopted, such as polyoxometalates and proteins. We also list some characterization methods for cavity decoration, for example, EDX analysis which can be used to test the location of large mass or high content elements, and CLSM images which can be adopted to detect the position of fluorescent molecules. Then, we review the current applications of cavity structures, for example, using the components within the cavities to complete specific recognition of proteins and construction of protein microarray, constructing glucose-responsive insulin delivery system by adopting the modified cavities as the drug reservoir, and fabricating cell pattern through employing the cavities to *in situ* fix the cells whose reactivity can be maintained after the assembling process. Different with the bottom-up breath figure method, the advantages of the emulsion approach are that diverse functional water-soluble components can be assembled into the cavities in one step and the introduced stabilizer can also be used to modify the pore surface, indicating synchronous self-assemble decoration of pore surface and introduction of new components. It is envisioned that polymer porous membranes could be used in the fields of biological materials and detection, drug delivery devices and cell modification and assembly, and so forth.

microemulsion template method, ordered porous film, pore decoration, bio-functionality

doi: 10.1360/N972016-00218