

冷冻干燥法制备聚合物基新型材料及其应用*

张晓敏 张 力 贺雪英 吴俊涛**

(北京航空航天大学化学与环境学院 仿生智能界面科学与技术教育部重点实验室 北京 100191)

摘 要 冷冻干燥法是一种环境友好、经济高效的制备通孔先进材料的成型方法,采用冷冻干燥技术高效可控地构筑多孔结构材料备受关注。近年来采用冷冻干燥法制备出的聚合物基新型材料,在不同功能材料领域展现出广阔的应用前景。本文综述了国内外通过冷冻干燥法制备聚合物新型材料的研究进展,对其在生物医学、环境保护、导电以及气体检测方面的应用进行了总结,并展望了其发展趋势。

关键词 冷冻干燥 聚合物多孔结构 功能材料

中图分类号:O613. 71;TB34 文献标识码:A 文章编号:1005-281X(2014)11-1832-08

Fabrication and Application of New Polymer-Based Materials by Freeze-Drying*

Zhang Xiaomin Zhang Li He Xueying Wu Juntao**

(Key Laboratory of Bio-Inspired Smart Interfacial Science and Technology of Ministry of Education, College of Chemistry and Environment, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract The freeze-drying technique is an attractive method because it is an environmental friendly and cost-effective shaping process for preparing advanced materials with interconnecting pore channels or pore gradients in bodies. Freeze-drying technology is a kind of methods to build porous structural material efficiently and controllably. In recent years many new polymer-based materials prepared by freeze-drying have exhibited broad applications as functional materials. This article reviews the progress of advanced polymer materials prepared by freeze-drying, and summerizes the applications in the field of materials engineering, environment, biomedicine and other prospects. The research prospects and directions of this rapidly developing field are also briefly addressed.

Key words freeze-drying; polymeric porous materials; functional materials

Contents

1 Introduction	3 The fabrication of polymer-based materials by indirect freeze-drying
2 The fabrication of polymer-based materials by direct freeze-drying	4 Applications of polymer-based materials prepared by freeze-drying
2.1 Solution freeze-drying	4.1 The application in tissue engineering and medicine
2.2 Emulsion freeze-drying	

收稿:2014年7月,收修改稿:2014年7月,网络出版:2014年10月25日

* 国家自然科学基金项目(No.51373007, 51003004)、北京市自然科学基金项目(No.2142019)、国家重点基础研究发展计划(973)项目(No.2010CB934700, 2012CB933200)、中央高校基本科研业务费专项资金和教育部留学回国人员科研启动基金资助

The work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No.51373007, 51003004), the Beijing Natural Science Foundation (No.2142019), the National Basic Research Program of China (No.2010CB934700, 2012CB933200), the Fundamental Research Funds for the Central Universities, and the Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars, State Education Ministry

** Corresponding author e-mail: wjt@buaa.edu.cn

- 4.2 The application in the fields of adsorption and separation
- 4.3 The application in conduct electricity and gas detection
- 5 Conclusion

隔热性能、耐环境稳定性及易加工等特点，因此冻干法制备多孔材料的报道多集中于这两方面。与冻干的无机和金属氧化物多孔材料相比，冻干的聚合物基新型材料骨架结构由有机分子构成，通过共价键连接，其较强的键能够保持材料内的孔道结构，同时具有高的稳定性，在催化、吸附、分离等领域表现出优异的性质，迅速成为当前新型聚合物多孔材料研究的新热点^[29,30]。通常冷冻干燥法制备聚合物材料是将湿物料或湿物料形成的胚体置于低温环境下，由制冷剂间接导热使物料所含水分冻结成冰，然后抽真空并加热使冰升华移去。此外，利用间接骨架填充法，向冻干的无机骨架中填充第二相（有机相）同样也可以得到聚合物基复合材料。因此，可将制备聚合物基新型材料的冷冻干燥法分为直接冻干法和间接填充法两种。本文对国内外通过冷冻干燥法制备聚合物基新型材料的研究进行了分类和总结，同时对其在不同领域的应用提出了一些展望。

2 直接冻干法制备聚合物材料

直接冷冻干燥法是将聚合物溶液或者乳液冷冻成冰后，然后抽真空使溶剂升华，最后得到具有多孔结构的聚合物材料。因此，按体系形态不同可将直接冻干法分为溶液冷冻干燥法和乳液冷冻干燥法两种方法。

2.1 溶液冷冻干燥法

溶液冷冻干燥法是将聚合物溶液中的致孔剂——水/有机溶剂除去，从而可以得到高孔隙率的多孔材料。由于其制备流程具有简单易操作、结构可控及材料选择空间大等特点，人们常采用这种方法制备聚合物多孔材料。

1999 年, Matthew 等^[31] 最先通过冷冻干燥壳聚糖的溶液和凝胶制备了多孔的壳聚糖材料, 并讨论了冷冻温度、溶液浓度以及物质状态对骨架孔径的影响。通过改变冷冻温度, 可将骨架的平均孔径控制在 1 ~ 250 μm, 且该生物骨架可以用于不同生物组织体中。在此基础上, 通过对冷冻干燥技术的不断探索, 人们成功制备了多种聚合物多孔材料。Sehaqui 等^[32] 利用从木材中提取的天然纤维素大分子 (MFC) 为原料, 通过调节纤维素溶液的浓度得到不同密度的纤维素多孔材料, 同时加入不同量木葡聚糖 (XG) 冻干后得到一系列具有不同力学性能的纳米复合多孔纤维材料 (如图 1), 该材料相对于气凝胶有较少的结构缺陷以及均一的载荷分布。Abbasi 等^[33] 通过冻干明胶和壳聚糖的混合溶液制

Porous polymer-based materials prepared by freeze-drying greatly draw researchers' attentions in recent years. This article reviews the progress in preparation of advanced polymer materials by freeze-drying, and summarizes its development in different functional material fields.

1 引言

多孔材料是一类具有规则而均匀孔道结构的功能材料, 如多孔陶瓷材料、分子筛材料、聚合物骨架等。近年来, 由于多孔材料种类的增多以及应用领域的不断拓展, 人们对它的性能提出了更多和更高的要求。多孔材料的性能与其结构紧密相关, 因此, 需要对材料的制备进行精细的设计。目前制备多孔材料的方法包括: 自上而下的化学处理法^[1,2]、模板消除法^[3~5]、间接电镀/化学组装法等^[6~11]。虽然这些制备方法都能对材料的尺寸和微观结构进行有效调控, 但是存在使用有机溶剂、合成费用高以及去模板步骤繁琐等缺点。寻求一种绿色经济可控的制备方法一直是各研究团队的研究热点。自 20 世纪 90 年代起, 冷冻干燥技术以其高效便捷制备微纳米尺寸的微丝或者微孔的优点备受关注^[12~23]。作为一种廉价和灵活的模板消除法, 它不仅可以赋予材料微米到纳米的尺寸以及长程有序、形貌可控的多孔结构, 而且经济、对环境无害^[24~28], 极大地促进了多孔材料的制备和发展。

由于无机以及金属氧化物材料具有优异的防 / 化学进展, 2014, 26 (11): 1832 ~ 1839

备了明胶/壳聚糖的复合支架,同时探究了交联剂、冷冻温度、聚合物浓度以及两种物质的质量比对材料微观结构的影响。Liu 等^[34]在此基础上,探究了冻干次数对明胶/壳聚糖复合材料性能的影响。结果表明,与一次冻干相比,二次冻干仅仅减小材料的吸水量,但并不会影响材料密度、孔隙率和压缩强度。

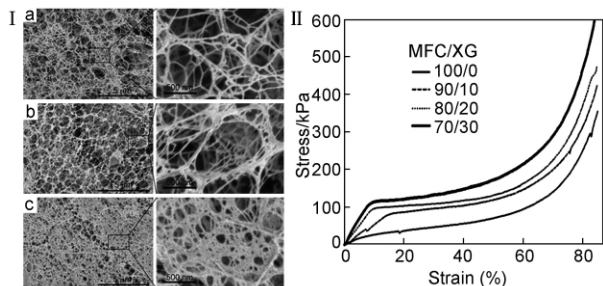


图 1 (I) 不同密度的纤维素泡沫扫描电镜图 (a) 7, (b) 32, and (c) 79 kg/m³. (II) 不同木葡聚糖含量的复合泡沫的应力-应变曲线^[32]

Fig. 1 (I) FE-SEM micrographs of the bottom surfaces of MFC foams with a density of (a) 7, (b) 32, and (c) 79 kg/m³, respectively; (II) Compression stress-strain curves of MFC/XG foams with different XG contents^[32]

除了利用天然高分子外,还可采用合成高分子进行冻干制备多孔材料。Zhang 等^[35]对水溶性的聚乙烯醇(PVA)进行冷冻干燥制备了一个孔隙率为94%圆柱型块体,孔径尺寸分布在3~10 μm。通过SEM图(图2)可以看到冻干后的PVA材料显示出有序规整的多孔结构,在高的放大倍数下可以看到类似于“鱼骨”的形貌,这种多孔生物可降解的聚合物材料可诱导神经细胞的生长。原则上定向冻融的方法只适用于由水溶性聚合物或水分散性胶体材料,但该小组在此基础上将聚苯乙烯(PS)的环己烷

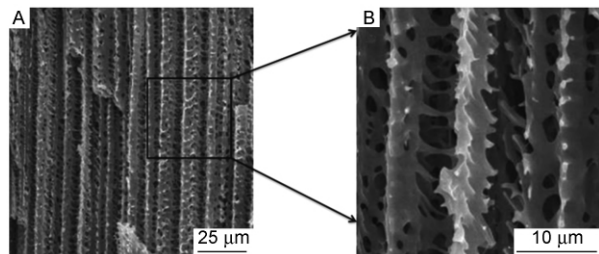


图 2 对齐排列的多孔 PVA 扫描电镜图 (A) 和在高放大倍数下呈现出的类似鱼骨形貌^[35] (B)

Fig. 2 SEM images of: Aligned porous PVA showing pore alignment (A) and the PVA ‘fish-bone’ morphology (B) at high magnifications^[35]

溶液及聚己酸内酯的二氯乙烷溶液进行冻干,分别得到二维的基底和三维的多孔材料,该聚苯乙烯微图案化基底已经被用来诱导星形胶质细胞^[36]和成纤维细胞^[37]的生长。

溶液冷冻干燥法制备聚合物多孔材料发展十分迅速,其冻干机理的研究已基本成熟,因此,精确控制实验参数以及不断探索新的聚合物材料来制备更多具有特殊功能的聚合物多孔材料是当前迫切需要解决的课题。

2.2 乳液冷冻干燥法

乳液冷冻干燥法是利用聚合物的良溶剂和不良溶剂混合溶解聚合物,形成 O/W 或者 W/O 型乳状液,冻干可以得到孔形和孔径分布比较均一的多孔材料^[38]。同时,该方法能更好地调控聚合物材料的孔径大小以及体积。

1999 年, Ikada 等^[39]以明胶水凝胶中的水为致孔剂,采用冻干法制备了多孔支架。但由于水凝胶在冷冻过程中热传导速率不同,导致冷冻速率和冷冻温度对支架微观形貌的影响较大,从而使得支架的孔径在制备过程中不易控制,支架的内外部孔结构差异较大。在此研究基础上,2006 年李喆等^[40]将明胶水溶液与有机醇混合,通过控制反应条件和参数调整支架孔隙结构和性能,冻干后得到新型多孔支架材料。天津大学 Wu 等^[41]通过乳液冻干法

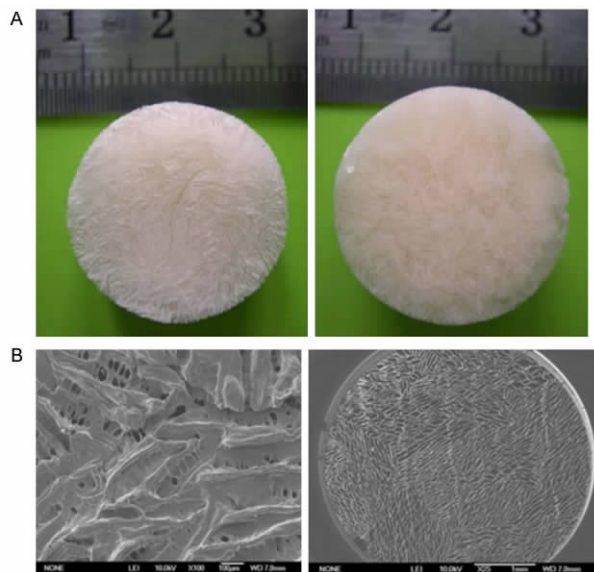


图 3 (A) 明胶支架的数码照片; (B) 明胶支架顶部表面和内侧顶部的扫描电镜照片^[41]

Fig. 3 (A) Digital photographs of gelatin scaffold; (B) SEM micrographs of gelatin scaffold; in top surface and the inner top of the scaffold, respectively^[41]

制备了孔结构高度贯通,并且具有均匀球状孔隙的明胶支架(如图3所示)。体外细胞培养结果表明,软骨细胞在其中可以良好扩散和生长。Xia等^[42]将水和甲苯混合溶剂中形成的PS乳液进行冻干制备了PS中空微囊。该中空微囊显示了在药物封装和释放方面应用的潜力。

利用乳液的特殊性质,还可以得到规整形貌的聚合物材料。Cooper小组^[43]利用乳液冻干法制备了具有均一孔隙率的多孔聚合物微粒。其制备过程如图4所示,首先将溶于有机溶剂的疏水高分子与亲水高分子水溶液(辅助溶液)混合形成水包油的乳液,冷冻干燥后亲水高分子形成连续支撑相,而疏水高分子形成球状微粒镶嵌其中,最后用水溶解冻干的亲水高分子从而得到理想的聚合物微粒(图4D)。该小组^[44]系统地研究了利用该方法制备多种聚合物多孔材料,并讨论了冷冻温度、聚合物浓度、胶体种类、溶液中水油相体积比、表面活性剂及交联剂对材料形貌、密度、孔径的影响。通过调控这些条件,可以将聚合物材料的孔径控制在3~200 μm。

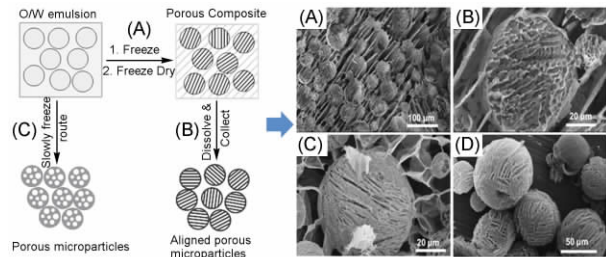


图4 具有规整孔隙结构的多孔微颗粒制备示意图^[43]

Fig. 4 Schematic representation of the preparation of porous micro-particles with aligned porosity^[43]

乳液冷冻干燥法因制备步骤简单、操作可控性好而备受关注,但该方法制备聚合物多孔材料的影响因素却相当复杂。因此,在制备过程中还有很多问题有待于更深入地研究。

3 间接填充法制备聚合物基材料

间接填充法是利用冻干的无机骨架,通过浸渍或者热压等方式向其中填充第二相有机相。由于冻干的无机多孔材料有比较规整的微观形貌,因此相对于其他方法制备的复合材料,该方法制备的聚合物复合材料具有规整的微观形貌和界面结合,同时材料具有无机及有机材料相结合的特殊性质。2006年,Deville等^[23]从天然海冰的形成过程中得到启发,利用其原理将陶瓷粒子分散于水中构建精细的

仿贝壳层结构。通过定向冻融陶瓷粒子悬浮液(如图5所示),制备出层厚约为1 μm的多孔层状材料,向该多孔支架材料中填充第二相(有机或无机相)即可制备新型复合材料。这种简单工艺制得的复合材料具有复杂的分层结构,多孔支架表面具有一定的粗糙结构,而且层间存在矿物桥连接,与珍珠层无机组分的微结构极其相似^[23,45,46]。

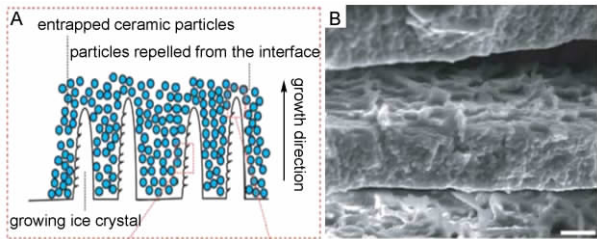


图5 冰模板形成原理示意图(A)以及无机颗粒冻干后产生的类似贝壳珍珠层的结构(B)^[23]

Fig. 5 Processing principles for ice templation (A) and the particles generate a characteristic roughness on the lamella surface (B) that mimics that of the inorganic component of nacre^[23]

利用该理论可以指导合成具有独特的强度和韧性仿生聚合物复合材料。Ritchie等^[47~49]将Al₂O₃溶液注入置于铜质冷却轴上的模具中,利用定向冷冻的方式促进层状冰晶的形成,冻干后得到层状陶瓷支架结构,然后将甲基丙烯酸甲酯(MMA)渗入该结构中进行原位自由基聚合形成有机层,最终制备出密实且具有无机桥接作用及特征微粗糙度的“砖-泥”结构高强韧复合材料(图6)。其韧性是单一组分的300多倍,显示了良好的力学性能。Schiraldi等^[50]通过冻干法得到具有层状结构的黏土多孔材料,然后利用N-异丙基丙烯酰胺单体在黏土材料中自由基聚合制备了黏土增强的层状聚合物复合材料

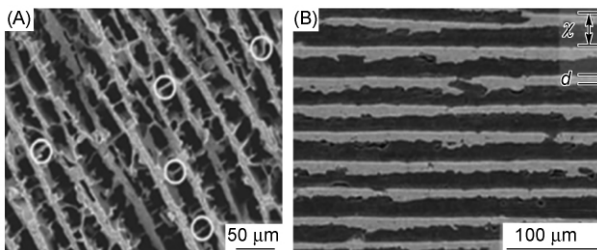


图6 (A) 冷冻干燥陶瓷悬浮液获得的多孔支架微观结构图, (B) 聚合物浸渍后得到的层状结构^[47~49]

Fig. 6 (A) Porous scaffolds of practical dimensions obtained by freeze-drying of ceramic suspensions, (B) the lamellar structures followed by polymer infiltration^[47~49]

料,所得到的复合材料具有低密度和高稳定性,并呈现有机-无机相协同增强效应。

间接冷冻干燥法在仿生材料的制备方面显示了巨大潜力,并为结构的优化指明了方向。受聚合物种类以及性质的限制,目前间接模板填充法制备的聚合物基复合材料比较少,有待于更深入和系统的研究。

4 冷冻干燥法制备聚合物基材料的应用

由于冻干法制备出的聚合物基新型材料具有较高的力学性能,孔隙率较高、尺寸可控并且在结构、组成上呈现丰富多样性,因此在生物医药、吸附分离、导电材料等领域有广阔的应用前景。

4.1 在组织工程和医药方面的应用

在组织工程中,支架对控制和促进细胞或者组织的生长起着重要的作用^[51-53],目前通过冻干技术构筑可生物降解聚合物支架是医用材料研究领域的热点之一^[54-56]。这种方法解决了自体或异体组织、器官移植或生物替代品治疗带来的许多问题。

自1999年Matthew等^[31]通过冻干法制备了可以用作生物支架多孔的壳聚糖材料后,利用冷冻干燥法制备生物支架备受关注。Del Monte等^[57]制备了形貌可调控的聚乙烯醇(PVA)支架,该生物支架不仅有优异的力学性质,高孔隙率以及高比表面积,而且还可以用于输送和控制药物的释放。明胶是类似于胶原蛋白的天然聚合物,常用于药物运输、伤口包扎和组织工程支架^[58-60]。天津大学Gao等^[41]通过乳液冷冻干燥法制备了有微观取向的明胶支架,同时体外细胞培养结果表明,明胶支架具有良好的生物相容性,有益于细胞附着和生长,可以用于组织工程的取向多孔支架。Stokols等^[61]探究利用冻干的琼脂糖作为神经系统支架,支架由于没有有机溶剂存在,在生理条件下稳定、没有化学交联,因此可以刺激蛋白质的扩散生长而且将会用于检测其在脊髓受伤后轴突的可再生能力。此外,该方法还可以制备多孔聚(L-乳酸)类的支架^[15,62]。

冻干的聚合物多孔材料除了作为生物支架外,在医药方面也广泛的应用。Yates等^[63]将PS乳液在液氮中冷冻干燥后得到中空PS微球,如图7所示。将水溶性有色染料装入PS中空微球中形成微胶囊,染料能够在微胶囊中稳定存在较长时间,显示了乳液冻干技术制备的中空微球在控制药物释放方面的应用前景。Cooper等^[64]用水包油乳液作为模板冻干法制备了高效连通的多孔交联型聚异丙

基丙烯酰胺(PNIPAM)。当温度低于最低临界溶解温度(LCST)时,多孔PNIPAM溶胀,在LCST以上PNIPAM收缩。利用它的温敏性可以在室温下负载PS胶体,在45℃凝胶收缩释放PS胶体,再进行三次循环加载和释放PS胶体后多孔PNIPAM性质不变。该聚合物多孔材料在活性微囊胶体释放、药物释放以及智能涂层方面有潜在的应用。国内陈洁等^[65]将壳聚糖CS溶液和透明质酸钠SH溶液共混制备成CS-SH复合聚电解质溶液,用冷冻干燥法除去溶剂制备了CS-SH复合聚电解质纳米纤维膜,并将复合聚电解质纳米纤维膜作为疏水性药物紫杉醇PTX的载药体系,研究了其药物释放行为。结果表明PTX在该载体中的释放较为平缓,可以延长药物的有效时间降低给药次数增强治疗效果降低药物的毒副作用。

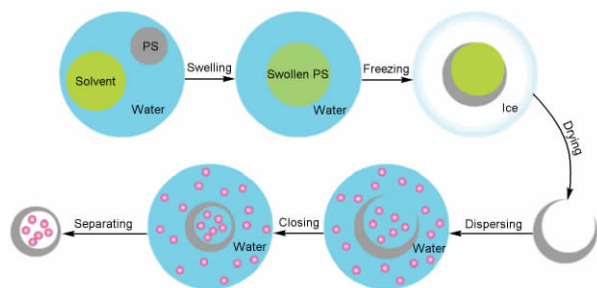


图7 通过乳化/冷冻干燥制备中空聚苯乙烯微粒以及该微粒用作封装的示意图^[63]

Fig. 7 Scheme showing the formation of hollow polystyrene (PS) particles by emulsification/freeze-drying and the closing of such particles for encapsulation^[63]

4.2 在吸附分离领域方面的应用

目前,环境和水污染越来越严重,亟待开发低成本、快速、高效的新颖吸附材料。冻干的聚合物材料由于具有均匀的微孔排列,因此在分离和吸附领域具有广阔的应用前景。

天津大学Gao等^[66]利用定向冻融法制备了孔隙率为97%有序多孔的壳聚糖-明胶/氧化石墨烯(CGGO)复合块体材料。高的孔隙率使得CGGO多孔块体能够有效的吸收引发严重环境问题的金属离子,例如 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 等。更重要的是该复合块体在干湿两种状态下显示出较高的力学强度,5次吸附-解吸循环后,多孔的CGGO仍能保持80%的吸收。由于该复合块体材料可生物降解、无毒、高效且易再生,复合块体还可以吸收蛋白质、DNA等大分子。Qutubuddin等^[67]研究了壳聚糖-氧化石墨烯复合气凝胶在吸附 CO_2 及耐高温分解方面的性质。通过

冻干法制备了不同氧化石墨烯含量的壳聚糖杂化气凝胶,加入 GO 后不仅改变了气凝胶的微观形貌,而且提高了复合气凝胶的热力学性质。如图 8 所示,与纯壳聚糖气凝胶相比,含有 GO 的复合气凝胶有更多重叠层状结构。此外,当 GO 的添加量为 20% 时,常温常压下测得复合气凝胶的 CO₂ 吸附值提高了一倍。更重要的是,在长时间的吸附-解吸循环下杂化气凝胶有很好的吸附稳定性,显示了其在吸附领域方面广泛的应用。

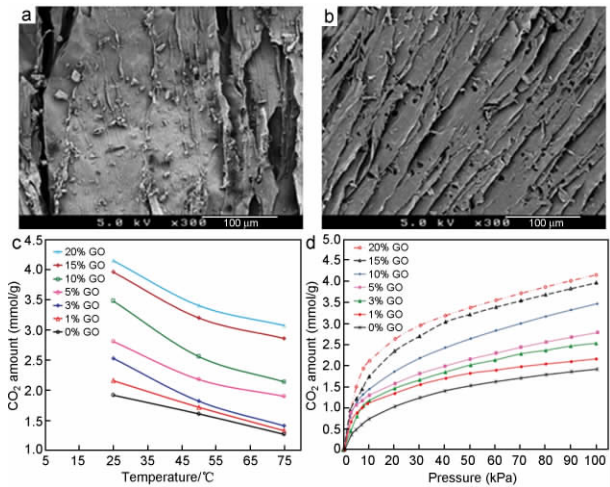


图 8 纯壳聚糖气凝胶以及 GO 含量为 20% 的复合气凝胶的电镜图 (a, b); (c) 不同 GO 含量在不同温度下对气凝胶 CO₂ 吸收量影响; (d) 在室温下操作压力对 CO₂ 的吸收量的影响^[67]

Fig. 8 SEM micrographs of aerogels: (a, b) neat CTS and CTS-GO-20% aerogel aerogel before thermal treatment; (c) Effect of GO on CO₂ uptake by studied samples at various temperatures; (d) Influence of operating pressure on CO₂ uptake by aerogels at ambient temperature^[67]

除了吸收金属离子和气体以外,冻干的多孔聚合物材料还具有吸油的能力。Ikkala 等^[68]通过真空冷冻干燥天然纤维素水凝胶制备了多孔的纳米纤维素气凝胶。如图 9 所示,冻干的纤维素相互包裹成片,有均一的纳米尺寸分布。同时在气凝胶表面修饰上 TiO₂ 涂层,赋予该气凝胶疏水亲油的性能。修饰后的气凝胶不仅能高效选择性吸收非极性液体,而且吸附容量在多次浸渍-干燥循环后几乎保持不变。Wågberg 等^[69]用类似的方法制备了用硅烷修饰的纳米纤维素气凝胶,并且通过改变纳米纤维素分散液的浓度使得气凝胶密度、孔隙尺寸分布和润湿特性达到最优化。修饰后的气凝胶也显示出疏水亲油以及选择性循环吸附油水混合物的性质。除

了纤维素大分子以外,还有其他的高分子材料用于油水分离。Xiao 等^[70]冻干溶剂热还原的氧化石墨烯与 PVDF 混合溶液,得到了超疏水和超亲油石墨烯/PVDF 复合气凝胶。该气凝胶对多种有机溶剂和油的吸附容量达到 20 ~ 70 g/g,超过了多数碳气凝胶^[71-73]以及二氧化硅气凝胶^[74,75],更重要的是,此研究为制备多种超疏水超亲油的石墨烯/疏水高分子复合的气凝胶奠定了基础。

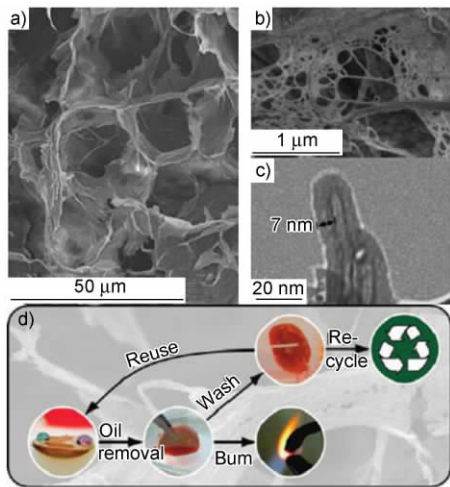


图 9 用 TiO₂ 修饰后的纳米纤维素的扫描电镜和透射电镜 (a, b, c) 以及气凝胶有吸附和循环可利用能力的示意图 (d)^[68]

Fig. 9 SEM and TEM micrograph of a nanocellulose fibril with a uniform 7 nm TiO₂ coating (a, b, c) and demonstration of the adsorption and reusability of aerogel absorbents (d)^[68]

4.3 在导电和气体检测方面的应用

通过冻干导电聚合物溶液或者导电填料和聚合物的混合溶液可以得到导电的高分子复合材料。Bon 等^[76]通过冻干胶状纳米颗粒与低玻璃化转变温度的聚合物乳液的混合液得到了纳米颗粒增强的聚合物多孔材料,进一步引入炭黑作为导电填料,得到的多孔材料显示出在化学感应器方面巨大的潜在应用。冷冻干燥法制备聚合物材料大多是将聚合物直接在溶剂中分散,冷冻后干燥,很少用单体进行聚合制备多孔材料,尤其是规则有序的多孔材料。Zhang 等^[77]将丙烯酸酯单体溶液在紫外光灯照射下聚合形成交联的聚合物,再经过除溶剂以及修饰过程制备了多孔导电复合材料(图 10)。此外,何洪等^[78]通过冷冻干燥法制得了具有取向微孔结构的导电炭黑/PVA 复合材料。清华大学石高全等^[79]利用该方法除去冰晶体,得到聚合物三维有序结构。通过在溶液中添加氧

化剂的方法,制备了聚合物/氧化剂复合材料,氧化剂很好地分散在聚合物基体中。

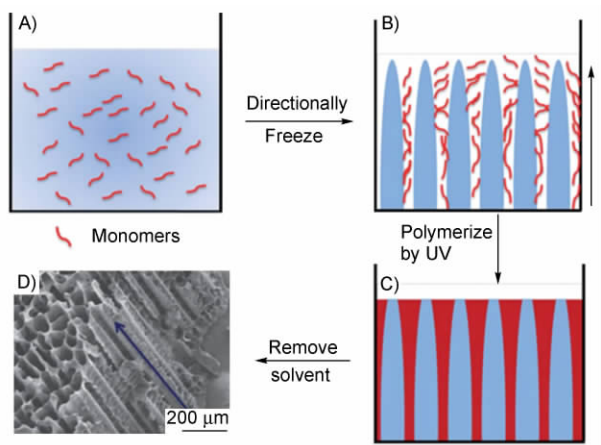


图 10 图为通过单体聚合制备排列多孔材料示意图^[77]

Fig.10 The diagram shows preparation of aligned porous materials from a monomer solution^[77]

冻干具有特殊官能团的高分子溶液得到的多孔材料还可以用于气体检测。Kwak 等^[80]利用冻干法制备结构规整的二苯乙炔聚合物衍生物 (PTMSDPA) 纳米纤维,该纤维对炸药中硝基芳香化合物组分比较敏感,因此可以作为气体传感器来检测有机爆炸物。Gao 等^[81]冻干聚吡咯纳米溶液制备了共轭聚合物的纳米纤维。所制备的聚吡咯的纳米纤维不仅具有高表面积,而且也可以用作气体传感器。

5 结论

由于冻干法制备的材料整体孔隙率、孔径、孔形等结构参数可以通过调整工艺条件进行控制,所以冷冻干燥法制备的聚合物基新型材料得到了快速发展。本文总结概述了最近几年来冷冻干燥法在制备聚合物材料方面的研究和应用。

通过冷冻干燥法制备聚合物基材料的发展一直处于不断改进与完善中,且具有十分广阔的发展前景。同时,聚合物基材料仍有很多亟待开发的独特性质与功能。现阶段仍有大量性能优异的聚合物有待研究,不同聚合物的研究可丰富不同的应用领域。基于所研究的聚合物材料,还可引入不同的微观物理结构,赋予其轻质高强的特性;通过添加功能性的纳米粒子或短纤维,例如对电、磁、声、热响应的纳米粒子、纳米线等,可以制备一些高隔热、隔声、电磁响应的高性能聚合物基复合材料;受自然界存在的一些独特结构,如贝壳、蜂窝结构等的启发,可通过冷

冻干燥法制备各种功能性的仿生智能材料。随着科学研究的不断深入与发展,我们期待这些新型聚合物材料可在国民生活、国防及航空航天中有更广泛的应用。

参考文献

- [1] Tang Z, Kotov N A, Magonov S, Ozturk B. *Nat. Mater.*, 2003, 2: 413.
- [2] Sellinger A, Weiss P M, Nguyen A, Lu Y, Assink R A, Gong W, Brinker C J. *Nature*, 1998, 394: 256.
- [3] Martin C R. *Chem. Mater.*, 1996, 8: 1739.
- [4] Steinhart M, Wehrspohn R B, Gösele U, Wendorff J H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43: 1334.
- [5] Yuan J, Walther A, Müller A H. *Phys. Status. Solidi (B)*, 2010, 247: 2436.
- [6] Jang J, Bae J, Park E. *Adv. Funct. Mater.*, 2006, 16: 1400.
- [7] Saleh M, Tiwari J N, Kemp K C, Yousuf M, Kim K S. *Environ. Sci. Technol.*, 2013, 47: 5467.
- [8] Ren L, Hardy C G, Tang C. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132: 8874.
- [9] Hardy C G, Tang C. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, 2013, 51: 2.
- [10] Keng P Y, Kim B Y, Shim I B, Sahoo R, Veneman P E, Armstrong N R, Yoo H. *ACS Nano*, 2009, 3: 3143.
- [11] Korth B D, Keng P, Shim I, Bowles S E, Tang C, Kowalewski T, Nebesny K W, Pyun J. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128: 6562.
- [12] Ferrer M L, Esquembre R, Ortega I, Mateo C R, del Monte F. *Chem. Mater.*, 2006, 18: 554.
- [13] Zhang H, Long J, Cooper A I. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127: 13482.
- [14] Zhang H, Cooper A I. *Adv. Mater.*, 2007, 19: 1529.
- [15] Yang F, Qu X, Cui W, Bei J, Yu F, Lu S, Wang S. *Biomaterials*, 2006, 27: 4923.
- [16] Stokols S, Tuszynski M H. *Biomaterials*, 2004, 25: 5839.
- [17] Deville S, Saiz E, Tomsia A P. *Biomaterials*, 2006, 27: 5480.
- [18] Nishihara H, Mukai S R, Yamashita D, Tamon H. *Chem. Mater.*, 2005, 17: 683.
- [19] Mukai S R, Nishihara H, Shichi S, Tamon H. *Chem. Mater.*, 2004, 16: 4987.
- [20] Deville S, Saiz E, Tomsia A P. *Acta Mater.*, 2007, 55: 1965.
- [21] Yoon B H, Choi W Y, Kim H E, Kim J H, Koh Y H. *Scripta Mater.*, 2008, 58: 537.
- [22] Gutiérrez M C, Jobbágy M, Rapún N, Ferrer M L, del Monte F. *Adv. Mater.*, 2006, 18: 1137.
- [23] Deville S, Saiz E, Nalla R K, Tomsia A P. *Science*, 2006, 311: 515.
- [24] Shi Q, An Z, Tsung C K, Liang H, Zheng N, Hawker C J, Stucky G D. *Adv. Mater.*, 2007, 19: 4539.
- [25] Gutiérrez M C, Ferrer M L, del Monte F. *Chem. Mater.*, 2008, 20: 634.
- [26] Arndt E M, Gawryla M D, Schiraldi D A. *J. Mater. Chem.*, 2014, 24: 1832.

- 2007, 17: 3525.
- [27] Gawryla M D, van den Berg O, Weder C, Schiraldi D A. J. Mater. Chem., 2009, 19: 2118.
- [28] Somlai L S, Bandi S A, Schiraldi D A, Mathias L J. Aiche J., 2006, 52: 1162.
- [29] Wu D, Xu F, Sun B, Fu R, He H, Matyjaszewski K., Chem. Rev., 2012, 112: 3959.
- [30] Dawson R, Cooper A I, Adams D J. Prog. Polym. Sci., 2012, 37: 530.
- [31] Madihally S V, Matthew H W. Biomaterials, 1999, 20: 1133.
- [32] Sehaqui H, Salajková M, Zhou Q, Berglund L A. Soft. Matter., 2010, 6: 1824.
- [33] Alizadeh M, Abbasi F, Khoshfetrat A B, Ghaleh H. Mat. Sci. Eng. C-Mater., 2013, 33: 3958.
- [34] Liu Y, An M, Qiu H X, Wang L. Polym-Plast. Technol., 2013, 52: 1154.
- [35] Zhang H, Hussain I, Brust M, Butler M F, Rannard S P, Cooper A I. Nat Mater., 2005, 4: 787.
- [36] Recknor J B, Recknor J C, Sakaguchi D S, Mallapragada S K. Biomaterials., 2004, 25: 2753.
- [37] Matsuzaka K, Walboomers X, De Ruijter J, Jansen J. Biomaterials, 1999, 20: 1293.
- [38] Dawson R, Cooper A I, Adams D J. Prog. Polym. Sci., 2012, 37: 530.
- [39] Kang H W, Tabata Y, Ikada Y. Biomaterials, 1999, 20: 1339.
- [40] 李喆 (Li Z), 赵莉 (Zhao L), 崔磊 (Cui L), 曹林谊 (Cao L Y). 组织工程与重建外科 (Journal of Tissue Engineering and Reconstructive Surgery), 2006, 2 (2): 92.
- [41] Wu X, Liu Y, Li X, Wen P, Zhang Y, Long Y, Wang X, Guo Y, Xing F, Gao J. Acta Biomaterialia, 2010, 6: 1167.
- [42] Im S H, Jeong U, Xia Y. Nature Materials, 2005, 4: 671.
- [43] Zhang H, Edgar D, Murray P, Rak-Raszewska A, Glennon-Alty L, Cooper A I. Adv. Funct. Mater., 2008, 18: 222.
- [44] Qian L, Ahmed A, Foster A, Rannard S P, Cooper A I, Zhang H. J. Mater. Chem., 2009, 19: 5212.
- [45] Deville S, Saiz E, Tomsia A P. Acta. Mater., 2007, 55: 1965.
- [46] Halloran J. Science, 2006, 311: 479.
- [47] Munch E, Launey M E, Alsem D H, Saiz E, Tomsia A P, Ritchie R O. Science, 2008, 322: 1516.
- [48] Launey M, Munch E, Alsem D, Barth H, Saiz E, Tomsia A, Ritchie R. Acta. Mater., 2009, 57: 2919.
- [49] Launey M, Munch E, Alsem D, Barth H, Saiz E, Tomsia A, Ritchie R. Journal of the Royal Society Interface, 2010, 7: 741.
- [50] Bandi S, Bell M, Schiraldi D A. Macromolecules, 2005, 38: 9216.
- [51] Yaszemski M J, Payne R G, Hayes W C, Langer R, Mikos A G. Biomaterials, 1996, 17: 175.
- [52] Jagur-Grodzinski J. Polym. Advan. Technol., 2006, 7: 395.
- [53] Vacanti C, Vacanti J. Otolaryng. Clin. N. Am., 1994, 27: 263.
- [54] 吴林波 (Wu L B), 丁建东 (Ding J D). 功能高分子学报 (Journal of Functional Polymers), 2003, 16 (1): 91.
- [55] 姚响 (Yao X), 王晓工 (Wang X G). 化学进展 (Progress in Chemistry), 2009, 21 (7): 1547.
- [56] 李沁华 (Li Q H), 王迪 (Wang D). 中国组织工程研究 (Chinese Journal of Tissue Engineering Research), 2012, 16 (29): 5441.
- [57] Gutiérrez M C, García-Carvajal Z Y, Jobbágy M, Rubio F, Yuste L, Rojo F, Ferrer M L, del Monte F. Adv. Funct. Mater., 2007, 17: 3505.
- [58] Choi Y S, Hong S R, Lee Y M, Song K W, Park M H, Nam Y S. Biomaterials, 1999, 20: 409.
- [59] Choi Y S, Hong S R, Lee Y M, Song K W, Park M H, Nam Y S. J. Biomed. Mater. Res., 1999, 48: 631.
- [60] Choi Y S, Lee S, Hong S R, Lee Y, Song K, Park M. J. Mater. Sci Mater. M., 2001, 12: 67.
- [61] Stokols S, Tuszynski M H. Biomaterials, 2004, 25: 5839.
- [62] Hu X, Shen H, Yang F, Bei J, Wang S. Biomaterials, 2008, 29: 3128.
- [63] Yin W, Yates M. Langmuir, 2008, 24 (3): 701.
- [64] Grant N C, Cooper A I, Zhang H. ACS Appl. Mater. Inter., 2010, 2: 1400.
- [65] 陈洁 (Chen J), 彭呈 (Peng C), 聂俊 (Nie J), 马贵平 (Ma G P). 高分子通报 (Polymer Bulletin), 2013, (4): 165.
- [66] Zhang N, Qiu H, Si Y, Wang W, Gao J. Carbon, 2011, 49: 827.
- [67] Alhwaige A A, Agag T, Ishida H, Qutubuddin S. RSC Adv., 2013, 3: 16011.
- [68] Korhonen J T, Kettunen M, Ras R H, Ikkala O. ACS Appl. Mater. Inter., 2011, 3: 1813.
- [69] Cervin N T, Aulin C, Larsson P T, Wågberg L. Cellulose, 2012, 19: 401.
- [70] Li R, Chen C, Li J, Xu L, Xiao G, Yan D. J. Mater. Chem. A., 2014, 2: 3057.
- [71] Bi H, Xie X, Yin K, Zhou Y, Wan S, He L, Xu F, Banhart F, Sun L, Ruoff R S. Adv. Funct. Mater., 2012, 22: 4421.
- [72] Li H, Liu L, Yang F. J. Mater. Chem. A., 2013, 1: 3446.
- [73] Yang S J, Kang J H, Jung H, Kim T, Park C R. J. Mater. Chem. A, 2013, 1: 9427.
- [74] Venkateswara Rao A, Hegde N D, Hirashima H. J. Colloid. Interf. Sci., 2007, 305: 124.
- [75] Gurav J L, Rao A V, Nadargi D, Park H H. J. Mater. Sci., 2010, 45: 503.
- [76] Colard C A L, Cave R A, Grossiord N, Covington J A, Bon S A F. Adv. Mater., 2009, 21: 2894.
- [77] Barrow M, Zhang H F. J. Mater. Chem., 2012, 22: 11615.
- [78] 何洪 (He H), 张丁非 (Zhang D F), 许向斌 (Xu X B), 陈宏 (Chen H). 功能材料 (Journal of Functional Materials), 2012, 43 (1): 130.
- [79] 石高全 (Shi G Q), 白华 (Bai H). 中国材料研讨会 (Conference of Chinese Materials Research Society), 2011. 5.
- [80] Lee W E, Oh C J, Kang I K, Kwak G. Macromol. Chem. Phys., 2010, 211: 1900.
- [81] Lee D, Zhang C, Gao H. Macromol. Chem. Phys., 2014, 215: 669.