

聚合物致孔技术及在 多孔高吸油树脂中的应用

杨 杰, 舒武炳

(西北工业大学理学院, 陕西 西安 710072)

摘要:介绍当前制备微孔材料的常用方法, 微孔形成机理, 以及不同方法制备材料的性能、应用前景和当前的研究方向, 并对致孔技术在吸油树脂中的应用进行了展望。

关键词:致孔技术; 吸油树脂; 微孔材料

中图分类号: TQ31

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)12-0028-05

Methods for polymer porous preparation and its application in high oil-absorption resin

YANG Jie, SHU Wu-bing

(College of Science, Northwest Polytechnological University, Xi'an 710072, China)

Abstract: A review of the preparation, formation principle, characteristics and the recent development trends of microcellular materials by different preparation methods is presented. And the future of these methods applied to prepare high oil-absorption resin is also predicted.

Key words: porous preparation methods; high oil-absorption resin; microcellular materials

高吸油性树脂是一种新型的功能高分子材料, 它以亲油单体为基本结构单元, 通过共聚合成出一种轻度交联的网状大分子结构, 可以溶胀数十倍油品, 可用于清除油类污染、改善生态环境。随着人们环保意识的增强, 对高效环保用吸油材料的研究日益受到广泛关注。如何提高吸油树脂的吸油速率是推广应用亟待解决的一个重要问题。更换亲油单体, 在树脂中引入微孔, 增大吸油树脂的比表面积, 增大其与污染物质的接触面积, 都是提高吸油速率的一种有效方法。本文综述了当前制备微孔材料的常用方法, 并对其在吸油树脂中的应用进行了展望。

1 传统致孔技术

1.1 溶出法和溶胀取代法^[1]

溶出法和溶胀取代法都是常用的非相分离致孔方法。溶胀取代法适用于将已制成的紧密薄膜制成多孔膜。它是将薄膜浸于溶胀剂中, 待薄膜吸收一定溶剂后, 再浸于与溶胀剂互溶而与膜不溶的溶剂中, 溶胀剂被除去后形成孔隙。溶出法通过加入致孔剂, 再在后期萃取致孔, 也可在制膜基材中混入某些可互溶的水溶性(或其他溶剂可溶的)聚合物, 或与水溶性固体细粉混炼, 成膜后用水或其他溶剂将水溶性物质溶出而形成多孔。这 2 种方法制得的孔

隙率与均匀性都较差, 是生产离子交换树脂的传统方法。

1.2 烧结法

这种方法是将粉末状树脂首先预压为一定形状的型坯, 然后在加热的情况下, 粒子表面接触熔结而成型为开孔型多孔体。近来烧结法又有了新进展, 即利用高分子粒子表面上官能团的化学反应和粒子之间的溶解 2 种作用来制作开孔型多孔材料。例如把粒径均一的聚丙烯(PP)聚合物粉末紧密地灌装在模具中, 使用微波等加热手段, 这时 PP 颗粒接触处不断融合, 最终粉末黏结成含有连贯微孔的整体^[2]。此法生产微孔膜的报道不多, 工业化产品主要是由高密度聚乙烯、超高分子量聚乙烯制备的滤芯^[2]。Hornsby 等^[3]对 PP 烧结工艺进行了研究, 发现粒子的大小、熔体流动速率(MFR)、烧结温度和时间均对膜的微观结构产生影响。这种方法的主要优点是不必使用某种有机或无机粘合剂, 材料的孔隙尺寸可通过改变粉体的粒度组成调整。

1.3 拉伸法

拉伸法主要用于制备以聚烯烃等高分子材料为基材的微孔材料。首先通过熔融挤压得到晶态聚烯烃的片材或膜, 然后延伸得到高熔融应力, 无张力条件下退火, 以完善其必要的晶状结构。再在一定的

温度范围内进行双轴拉伸或单轴拉伸,使原来的层状结构变形成为相互交织的缝状结构。此法用的较多,但孔的形状不规则。

对半结晶聚合物进行控制拉伸,能够在聚合物基体中形成微孔。经过一定数量的拉伸过程,结晶区域之间的无定型相由于变形而产生空隙,其几何尺度为 20 ~ 250 nm,微孔尺寸的控制可以通过调整拉伸程度来实现。这种工艺可生产平片或纤维类材料,但对于材料的选择有比较严格的限制,通常只适用于半结晶型聚合物材料,如聚四氟乙烯 (PTFE) 或 PP。而一般结晶高聚物在常压时从溶液和熔融状态下结晶,是由约 10 nm 的分子链堆砌成折叠片晶或者微细的片状晶体。进一步说,结晶高聚物在凝固过程中如果在温度梯度和剪切应力的作用下,在其表面就能形成机械堆砌的片状晶体,这时适当地进行拉伸变形再使之热定型就能得到无数微细孔的薄膜(在 1 ~ 100 nm)^[4]。

1.4 核径迹微孔法

核径迹微孔法又称径迹蚀刻法。此法常用于制取以聚碳酸酯或聚酯薄膜为基材的微孔材料。首先使其接受荷电粒子的照射形成径迹,通过照射时间来控制孔密度。再将获得的径迹进行侵蚀处理,在酸碱的作用下形成垂直通孔,通过时间和温度的变

化来制取所需的孔径。但由于核分裂碎片的能量有限,限制了材料的最大厚度(几十纳米左右);而且孔隙率较低,因其技术过程较为复杂而使得使用范围较小^[5]。核孔膜的关键之处在于膜上具有核径迹所形成的微米级微孔。这些微孔的孔径大小均匀,孔形圆整光滑,基本呈圆柱形直通孔。微孔方向呈不规则状,孔密度为几十万个/cm²,甚至上百万个/cm²。

核孔膜技术可以广泛应用于多种领域,如生物、医学、制药、食品饮料、精细化工、微电子工业等。在商业领域中,核孔膜可用于核径迹防伪技术,这种防伪技术可用于制作证卡、商标、票证等。

2 新型致孔技术

进入 20 世纪 90 年代以来,一些新的聚合和加工方法被开发出来制备微孔材料,它们都具有高效、可控、相对环保等多种优点,大大扩展了致孔技术的应用范围。

2.1 热致相分离法

前面介绍的是传统制备微孔膜的方法,由于它们对溶剂、材料自身性能的要求,应用范围有很大的局限性。近几年发展了一种制备微孔结构材料的新方法,即热致相分离法(简称 TIPS),采用该方法可以将常温下缺少合适溶剂的高聚物制成多孔材料^[6-7]。

(上接第 27 页)

参考文献

- [1] 刘子全,高原,张尚洲,等. 可磁分离光催化剂的磁载材料的研究进展[J]. 无机盐工业, 2008, 40(5): 9 - 12.
- [2] Xu Shihong, Shangguan Wenfeng, Yuan Jian, *et al.* Preparations and photocatalytic properties of magnetically separable nitrogen-doped TiO₂ supported on nickel ferrite[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 71: 177 - 184.
- [3] Beydoun D, Amal R, Gary K, *et al.* Novel photocatalyst: Titania-coated magnetite activity and photodissolution[J]. J Phys Chem B, 2000, 104(18): 4387 - 4396.
- [4] 陈金媛,彭图治. 磁性纳米 TiO₂/Fe₃O₄ 光催化复合材料的制备及性能[J]. 化学学报, 2004, 62(20): 2093 - 2097.
- [5] 孙秀云,王连军,王见,等. 磁性光催化剂 TiO₂/Fe₃O₄ 的制备和表征[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(4): 777 - 780.
- [6] 刘惠涛,高原. TiO₂/γ-Fe₂O₃ 磁分离光催化剂的制备及其催化性能研究[J]. 兰州大学学报: 自然科学版, 2003, 39(6): 49 - 53.
- [7] Chen Feng, Xie Yinde, Zhao Jincai, *et al.* Photocatalytic degradation of dyes on a magnetically separated photocatalyst under visible and UV irradiation[J]. Chemosphere, 2001, 44: 1168 - 1189.
- [8] Gao Yuan, Chen Baohua, Li Hulin, *et al.* Preparation and characterization of a magnetically separated photocatalyst and its catalytic properties [J]. Mater Chem Phys, 2003, 80: 348 - 355.
- [9] Watson S, Beydoun D, Amal R. Synthesis of a novel magnetic photocatalyst by direct deposition of nanosized crystals onto a magnetic core[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2002, 148: 303 - 313.
- [10] Rana S, Srivastava R S, Sorensson M M. Synthesis and characterization of nanoparticles with magnetic core and photocatalytic shell: Anatase TiO₂-NiFe₂O₄ system[J]. Materials Science and Engineering B, 2005, 119: 144 - 151.
- [11] Chung Y S, Park S B, Kang D. Magnetically separable titania-coated nickel ferrite photocatalyst[J]. Mater Chem Phys, 2004, 86: 375 - 381.
- [12] 包淑娟,张晓明,刘献明. 磁载光催化剂 TiO₂/SiO₂/Ni_{0.5}Fe_{2.5}O₄ 的制备及其催化氧化性能[J]. 无机化学学报, 2003, 19(9): 925 - 928.
- [13] Fu Wuyou, Yang Haibin, Li Minghua, *et al.* Preparations and photocatalytic characteristics of core-shell structure nanoparticles[J]. Materials Letters, 2006, 60: 2723 - 2727.
- [14] 王松威,徐盛明,陈松哲,等. TiO₂/SiO₂/γ-Fe₂O₃-SiO₂ 磁性光催化剂的制备与表征[J]. 催化学报, 2005, 26(11): 938 - 940.
- [15] 廖振华,陈建军,姚可夫,等. 磁性纳米 TiO₂/SiO₂/Fe₃O₄ 光催化剂的制备及表征[J]. 无机材料学报, 2004, 19(4): 749 - 754.
- [16] 刘忠文,傅彦培,林正雄. 可磁性分离光催化剂的制备[J]. 武汉理工大学学报, 2007, 29(10): 116 - 120. ■

热致相分离法是由美国 Akzona 公司^[8]提出的一种通过改变温度导致相分离来制备微孔膜的方法,即将高聚物与高沸点、低分子质量的稀释剂混合后在高温下形成均相溶液,通过降温导致固-液或液-液相分离,而后脱除稀释剂,最终得到具有一定结构形状的高聚物微孔膜。与传统的致孔方法相比,该法具有以下特点:①与传统的非溶剂致相分离法(NIPS)相比,TIPS法也适用于常温下溶解性差、甚至由于高度结晶而不溶解的聚合物,因此TIPS法的适用范围更为广泛。②TIPS法制膜的成型过程中需要控制的参数少,因此过程更容易实现稳定和连续;制得的膜孔径分布均匀,孔隙率高,强度好。③TIPS法制的膜结构形态多样化,更容易满足实际应用的需要。

目前对 TIPS 影响因素的研究很多,其中最活跃的有:Sun 等^[9]采用高密度聚乙烯(HDPE)和液体石蜡(LP)为体系制备中空纤维微孔膜。实验结果表明,随聚合物初始浓度增大,体系晶核数量增加,但在球晶内或球晶间的稀释剂液滴数量和体积变小,萃取出稀释剂后孔径尺寸相应减小,同时孔数量也降低,使微孔膜的孔隙率和通量都降低。Matsuyama 等^[10-13]对分子质量、稀释剂、冷却速率和萃取剂对孔结构的影响做了深入和系统的研究。

目前 TIPS 方法的应用主要集中在合成新型微孔材料、相转化制膜、制备复合微孔材料等方面,也可应用于组织工程中多孔支架的制备,在生物、制药、印染、食品等领域也有广阔的应用前景。

2.2 微乳液聚合

微乳液是 Schulman 和 Hoar 于 1943 年首先报道的^[14]。微乳液是由油、水、乳化剂和助乳化剂组成的各向同性、热力学稳定的透明或半透明分散体系,其分散相尺寸为纳米级,比可见光的波长短,为透明或半透明。根据体系中油水比例及其微观结构,可将微乳液分为 3 种,即正相(O/W)微乳液、反相(W/O)微乳液和中间态的双连续相微乳液。

以双连续相微乳液和 W/O 微乳液制备多孔材料一直是微乳液聚合研究的热门课题,也是最具应用前景的领域。与其他多孔材料的制备方法相比,该方法具有非常显著的特点,即孔的尺寸和形态在理论上可以精确地通过调节微乳液体系的配方来调控,而且用 γ 射线或 UV 光可以十分方便地实现原位聚合。新加坡国立大学的 Gan 的研究小组^[15-19]在 1983 年就开始从事微乳液聚合研究。以 W/O 或双连续相微乳液为介质制备多孔聚合物材料一直是

他们研究的重点。美国 Arkon 大学 Cheung 等^[20-25]在微乳聚合方面也取得了突出成果,其研究的重点在于揭示所得的多孔材料与聚合前微乳液结构之间的关系。

通常双连续相微乳液和 W/O 微乳液在聚合过程中,由于聚合反应放出的热量及体系组分发生了变化,聚合时很容易发生相分离,这就给控制多孔材料的微结构带来了很大困难,因此必须采取有效措施来克服聚合过程中产生的相分离。一般而言,克服相分离的方法有 3 种:一是最大限度地提高反应速率,使得在微乳液体系内的组分尚未重新分配之前聚合就已经基本结束;二是在体系内引入交联剂,目的是使得聚合开始后体系内黏度迅速增大,形成网状结构,从而阻止其他组分的扩散;三是尽可能降低聚合温度,这样不仅有利于聚合热的排出,也有利于微乳液体系的稳定。通常是以上 3 种方法同时使用,这样可以基本保持聚合前单体微乳液的微结构,从而可以达到精确控制多孔材料微结构的目的。

2.3 超临界流体致孔

20 世纪 90 年代,微孔聚合物研究领域的最重要进展就是使用超临界 CO₂ 作为发泡剂,替代普通的高压 CO₂ 和 N₂,最早的报道始见于 1992 年 Suh 研究组^[26]的专利。

超临界流体^[27-28]是指当流体的温度和压力处于它的临界温度和临界压力以上时,称该流体处于超临界状态,为与通常所说的气体和液体状态相区别,故称为流体状态。处于超临界状态的流体称为超临界流体,此时气-液的分界面消失,体系的性质变得均一,不再分为气体和液体。CO₂ 由于临界温度较低,在室温附近即可实现超临界操作,且临界压力并不高,设备加工也不困难,同时还具有无毒、不可燃和有高纯度的工业产品等特点,因而成为超临界流体技术中最常用的溶剂。

超临界流体致孔^[29]主要是利用其对聚合物的渗透作用,通过降压或升温引发聚合物内 CO₂ 形成孔。在微孔聚合物制备中使用超临界流体具有以下优点:①传质系数高,可在较短的时间内达到平衡浓度,因而缩短了加工时间,使微孔聚合物制备的工业应用成为可能。②在相同温度下,使用超临界 CO₂ 达到更高的平衡浓度,因而可得到更高的泡孔密度和更小的泡孔直径。

1992 年,美国麻省理工学院(Massachusetts Institute of Technology)^[26]首先申请了使用分布快速升温法超临界流体制备微孔聚合物的专利。Goel 等又提

出了另一种快速降压法,目前在研究中也得到广泛应用。国内目前也有很多课题组对超临界 CO₂ 的应用展开了研究。吉林大学魏红等^[30]合成了新型双烯丙基聚醚砜(PES),采用超临界 CO₂ 作为物理发泡试剂制备微孔材料,研究了不同发泡温度、饱和压力、发泡时间和放气时间等因素对微孔形貌的影响。

2.4 超饱和气体法^[6,31-32]

目前,在微孔塑料的制备方法中超饱和气体法是最为常用的。该方法利用气体在聚合物中的溶解度对压力和温度的依赖关系,即使聚合物在高压(一般为 6~30 MPa)下被惰性气体(常用的为 CO₂ 和 N₂)所饱和,形成聚合物-气体的均相体系,再通过控制温度和压力,降低气体在聚合物中的溶解度,产生超饱和态,从而得到微孔聚合物。

超饱和气体法按照生产方式可分成 2 类:间歇操作法和连续挤出法。间歇操作法常包括 2 步:用某种惰性气体(常为 CO₂ 和 N₂)对聚合物浸润足够长的时间,浸润后的试样移出压力容器,成为过饱和和试样;再将超饱和的试样加热到接近于聚合物的玻璃化转变温度。由于气体在固态的聚合物中达到饱和所需时间较长,因此间歇法的周期较长,不能连续生产,效率很低,在早期微孔塑料的研究中多使用间歇方法。自从 20 世纪 90 年代以来,连续挤出法由 Pprk 等人开发成功,从而大大提高了生产效率,为微孔塑料的工业化生产提供了可能。具体方法是:首先使聚合物在挤出机中熔融,再用高压泵向螺筒内注射适量的惰性气体,利用挤出机良好的混合作用和气体的扩散性,可以快速实现聚合物-气体均相体系;再使熔体经过特殊的口模,快速降低体系的压力,使体系达到过饱和态,引发气泡核的形成。最后通过降低成型口模的温度,抑制泡孔增大,得到微孔发泡塑料。连续挤出法是微孔发泡塑料制备方法中的主要研究方向。我国华南理工大学的彭玉成教授等在这方面做了很多研究,在二级螺杆挤出机上获得了泡孔直径为 2~5 μm、泡孔密度在 10¹²/cm³ 以上的微孔塑料,并且对若干的理论问题进行了细致的研究。

3 多孔高吸油树脂的制备

目前对致孔技术在多孔高吸油树脂制备的应用研究很少,国内外对高吸油树脂的研究还多限于考察单体配比、交联剂用量、引发剂用量、反应温度、反应时间等对树脂性能的影响。如何提高高吸油树脂的吸油速率是推广应用亟待解决的一个重要问题。

制得内部具有多孔结构、外形呈蓬松状的高吸油树脂是解决当前高吸油树脂吸油速率慢的有效方法。

目前,制备多孔高吸油树脂的方法主要有 2 种:①溶剂致孔。目前对多孔吸油树脂的研究多集中在这种方法^[33-34]。采用传统离子交换树脂的制造方法,在共聚单体中加入惰性有机溶剂或线性聚合物(后称为致孔剂),聚合结束后再把致孔剂提取出来,得到了多孔性的共聚物。对致孔剂与树脂的孔结构以及孔结构与树脂性质的关系的研究表明,致孔剂可以是多种多样的,按其性质可分为良溶剂致孔剂(能与单体混溶,并能溶胀共聚物)、非良溶剂致孔剂(能与单体混溶,但不能溶胀共聚物)和混合致孔剂(由良溶剂和非良溶剂按一定比例混合)。多孔共聚物的孔结构(包括比表面积、孔径、孔体积)可由所用致孔剂的种类和比例来调节。②交联共聚直接致孔。由 Dseuk 等的研究可知,采用单烯-双烯共聚体系,体系先形成一种表面和内部都带有悬挂双键的微凝胶,而后微凝胶间和内部的单体继续反应,形成交联无穷大分子结构。由于溶胶和凝胶共存,反应结束,洗涤并减压干燥后除去溶胶和未反应单体,于是内部形成微孔结构,其他如官能团交联、辐射交联的情况也类似如此。

笔者所在实验组在使用微乳液聚合制备微孔膜的基础上,通过反相和双连续相微乳液聚合制备闭孔和开孔吸油树脂。使用甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸丁酯/SDS/水/无水乙醇体系,通过调节水的含量改变微乳相态,再引发聚合获取所需的微孔树脂。目前得到的实验结果表明,微孔的引入的确能提高吸油速率,但是由于使用表面活性剂,后期难以除去,对树脂的吸油率有很大影响,同时由于微乳聚合中的相分离,导致得到的孔径偏大且不均匀。这些方面的探讨将在后续的文章中继续进行。

4 结语

微孔材料以其独具的功能性,在过去的几十年中已经在很多领域获得广泛应用,最典型的用途包括:绝缘隔热材料、包装材料、控制释放材料、液体分离膜材料及低介电常数材料等方面。本文主要系统介绍了关于微孔材料制备技术的研究进展。通过上述的文献分析可以看出,不同的研究方法或制备技术所得到的材料微观结构不尽相同,但有关这些结构之间的优劣及对吸油材料性能影响方面的研究还处于空白。目前国内外对高吸油树脂的研究均未能深入探讨树脂微观结构与油吸着性的关系。如何将

这些致孔技术应用到多孔高吸油树脂的制备中,通过调节树脂的形态结构进而增强吸油树脂的吸油性,是一个值得重视的研究方向。

关于微孔材料制备技术方面的研究,本文未能尽述全部的研究动态和掌握其进一步可能的研究方向,希望以此文能够促进国内在此方面的研究工作的开展。

参考文献

- [1] 吴冬莉.超高分子量聚乙烯微孔材料加工工艺的研究[D].北京:北京化工大学,2003:5.
- [2] Hornsby P R, Davidson R I. Development and application of accelerated polymer sintering technology[J]. *Plastics Rubber and Composites Processing and Applications*, 1996, 25(1): 13-21.
- [3] Hornsby P R, Maxwell A S. Mechanism of sintering between polypropylene beads[J]. *Journal of Material Science*, 1992(27): 2525-2533.
- [4] 姚义.微孔膜加工工艺及其应用[J]. *塑料科技*, 1994, 102(4): 12-13.
- [5] R. E. 凯斯廷.合成聚合物膜[M].王学松,译.北京:化学工业出版社,1992.
- [6] 陈国华,彭玉成,颜家华. CO₂/PS 挤出微孔发泡实验研究[J]. *高分子材料科学与工程*, 2000, 16(3): 110-112.
- [7] 赵文明,杨健,王晓琳,等.热致相分离法制备高聚物微孔结构材料的研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2007, 23(6): 1-5.
- [8] Akzona Incorporated. Methods for making microporous products: US, 4247498[P]. 1981-01-27.
- [9] Sun H, Rhee K B, Kitano T. *et al.* HDPE hollow-fiber membrane via thermally induced phase separation: II. Factors affecting the water permeability of the membrane[J]. *J Appl Polym Sci*, 2000, 75: 1235-1242.
- [10] Matsuyama H, Okafuji H. Preparation of polyethylene hollow fiber membrane via thermally induced phase separation[J]. *J Membr Sci*, 2003, 223: 119-126.
- [11] Matsuyama H, Maki T. Effect of polypropylene molecular weight on porous membrane formation by thermally induced phase separation[J]. *J Membr Sci*, 2002, 204: 323-328.
- [12] Matsuyama H, Teramoto M, Kudari S, *et al.* Effect of diluents on membrane formation via thermally induced phase separation[J]. *J Appl Polym Sci*, 2001, 82: 2583-2589.
- [13] Matsuyama H, Kim M M, Lloyd D R. Effect of extraction and drying on the structure of microporous polyethylene membranes prepared via thermally induced phase separation[J]. *J Membr Sci*, 2002, 204: 413-419.
- [14] Hoar T P, Schulman H H. Transparent water-in-oil dispersions: The oleopathic hydro-micelle[J]. *Nature*, 1943, 152: 102.
- [15] Gan L M. Microporous polymeric composite electrolytes from microemulsion polymerization[J]. *Langmuir*, 1999, 15: 4812-4819.
- [16] Gan L M. Bicontinuous structures of polymerized microemulsions: ¹H-NMR self-diffusion and conductivity studies[J]. *Langmuir*, 1997, 13: 2917-2921.
- [17] Gan L M. Bicontinuous-nanostructure polymeric materials from microemulsion polymerization[J]. *Langmuir*, 1998, 14: 6068-6076.
- [18] Gan L M. Nanostructure polymeric materials from microemulsion polymerization using poly(ethylene oxide) macromonomer[J]. *Langmuir*, 1997, 13: 6421-6426.
- [19] Gan L M. Polymerization of single-phase microemulsion: dependence of polymer morphology on microemulsion structure[J]. *Polymer*, 1995, 36(13): 2637-2646.
- [20] Raj P W R, Sasthav M, Cheung H M. Polymerization of microstructured aqueous systems formed using methyl methacrylate and potassium undecenoate[J]. *Langmuir*, 1992, 8: 1931-1936.
- [21] Raj P W R, Sasthav M, Cheung H M. Formation of porous polymeric structure by the polymerization of single-phase microemulsions formulated with methyl methacrylate and acrylic acid[J]. *Langmuir*, 1991, 7: 2586-2591.
- [22] Raj P W R, Sasthav M, Cheung H M. Polymerization of single-phase microemulsions: Dependence of polymer morphology on microemulsion structure[J]. *Polymer*, 1995, 36(13): 2637-2646.
- [23] Challa V, Kuta K, Lopina S, *et al.* Microporosity of bicontinuous nanoporous polymeric materials, characterized with restricted diffusion[J]. *Langmuir*, 2003, 19: 4154-4161.
- [24] Schmuhl N, Davis E, Michael Cheung H. Morphology of thermally polymerized microporous polymer materials prepared from methyl methacrylate and 2-hydroxyethyl methacrylate microemulsions[J]. *Langmuir*, 1998, 14: 757-761.
- [25] Sasthav M, Michael Cheung H. Characterization and polymerization of middle-phase microemulsions in styrene/water system[J]. *Langmuir*, 1991, 7: 1378-1382.
- [26] Massachusetts Institute of Technology. Microcellular thermoplastic foamed with supercritical fluid: US, 5158986[P]. 1992-10-27.
- [27] McHugh M A, Krukoni V J. *Supercritical fluid extraction: Principles and practice*[M]. 2nd ed. Butterworth-Heinemann: Oxford, 1994.
- [28] 陈维祖.超临界流体萃取的原理和应用[M].北京:化学工业出版社,1998:1-18.
- [29] 王进,程兴国,袁明君,等.超临界 CO₂ 在微孔聚合物制备中的应用[J]. *高分子通报*, 2001, 12(6): 8-16.
- [30] 魏红,关绍巍,郭梅梅,等.新型 PES 微孔材料的制备及性能研究[J]. *高等学校化学学报*, 2007, 28(1): 188-192.
- [31] 陈国华,彭玉成.微孔塑料物理发泡新技术[J]. *高分子材料科学与工程*, 2000, 16(1): 169-172.
- [32] Collias D I, Baird D G, Borggreve R J M, *et al.* Impact toughening of polycarbonate by microcellular foaming[J]. *Polymer*, 1994, 35(18): 3978-3983.
- [33] 蔺海兰,廖建和,廖双泉,等.丙烯酸酯系共聚物高吸油树脂的合成及性能研究[J]. *弹性体*, 2006, 16(5): 34-39.
- [34] 黄军左,郑秋霞,苏剑.交联剂和致孔剂对丙烯酸酯系吸油树脂性能的影响[J]. *化学与生物工程*, 2007, 24(8): 63-65. ■