



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111032200 A

(43)申请公布日 2020.04.17

(21)申请号 201880055509.2

斯彭切尔·威廉·罗宾斯

(22)申请日 2018.07.23

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

(30)优先权数据

62/536,835 2017.07.25 US

62/564,669 2017.09.28 US

62/625,633 2018.02.02 US

代理人 蔡胜有 苏虹

(51)Int.Cl.

B01D 71/64(2006.01)

C08G 81/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2020.02.26

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2018/043303 2018.07.23

(87)PCT国际申请的公布数据
W02019/023135 EN 2019.01.31

(71)申请人 特拉波雷技术有限公司
地址 美国加利福尼亚州

(72)发明人 拉谢尔·米卡·多林

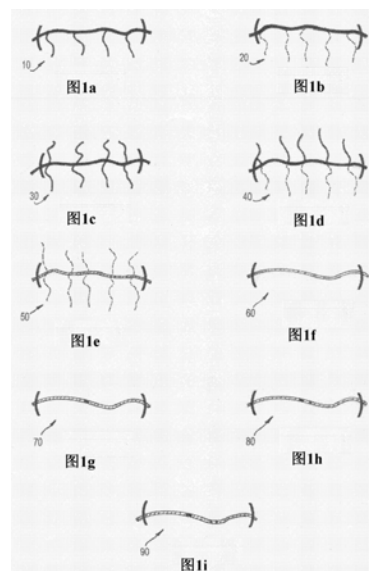
权利要求书4页 说明书13页 附图9页

(54)发明名称

来自复杂嵌段共聚物架构的多孔材料

(57)摘要

具有复杂嵌段共聚物架构的自组装多孔嵌段共聚物材料、制备方法、用于分离和检测的用途以及用于使用其的装置。多孔材料包含大孔、中孔或微孔中的至少一种,其中至少一些是均孔的,并且包含至少一种具有至少两个化学上不同的嵌段的嵌段共聚物,所述嵌段共聚物还包含复杂的架构,例如:嵌段中或嵌段之间的多种不同单体,支化、交联或环架构。



1. 一种自组装聚合物材料, 包含大孔、中孔或微孔中的至少一种, 其中至少一些是均孔的, 所述自组装聚合物材料包含具有至少两个化学上不同的嵌段的一种或复数种嵌段共聚物(BCP), 所述自组装聚合物材料还包含复杂的架构。

2. 根据权利要求1所述的材料, 其中所述材料的至少一部分是在至少一个嵌段中或与至少一个嵌段相邻地包含多于一种的单体/化学成分/构造/结构/组成的嵌段共聚物。

3. 根据权利要求1所述的材料, 其中所述材料的至少一部分是在至少一个嵌段中或与至少一个嵌段相邻地具有多于一种的单体/化学成分/构造/结构/组成的二嵌段共聚物、三嵌段共聚物或更高阶的(即四嵌段、五嵌段等)。

4. 根据权利要求1所述的材料, 其中所述材料具有包括约1nm至约200nm的直径的中孔。

5. 根据权利要求1所述的材料, 其中至少一种嵌段共聚物的 M_n 为约 $1 \times 10^3 \text{g/mol}$ 至约 $1 \times 10^7 \text{g/mol}$ 。

6. 根据权利要求1所述的材料, 其中至少一种嵌段共聚物的PDI为1.0至3.0。

7. 根据权利要求1所述的材料, 其中所述BCP的至少一个嵌段具有以下特性中的至少一者:

- a. 低 T_g (25°C或更低)
- b. 高 T_g (高于25°C)
- c. 亲水性
- d. 疏水性
- e. 耐化学品性
- f. 化学响应性
- g. 化学功能性。

8. 根据权利要求1所述的材料, 其中所述材料的至少一部分包含以下聚合物嵌段或其衍生物中的一者的至少一个单元:

- a. 聚(丁二烯)
- b. 聚(异丁烯)
- c. 聚(异戊二烯)
- d. 聚(乙烯)
- e. 聚(苯乙烯)
- f. 聚(丙烯酸甲酯)
- g. 聚(甲基丙烯酸丁酯)
- h. 聚(醚砜)
- i. 聚(甲基丙烯酸甲酯)
- j. 聚(丙烯酸正丁酯)
- k. 聚(甲基丙烯酸2-羟乙酯)
- l. 聚(甲基丙烯酸缩水甘油酯)
- m. 聚(丙烯酸)
- n. 聚(丙烯酰胺)
- o. 聚(砜)
- p. 聚(偏二氟乙烯)

- q. 聚(N,N-二甲基丙烯酰胺)
 - r. 聚(2-乙烯基吡啶)
 - s. 聚(3-乙烯基吡啶)
 - t. 聚(4-乙烯基吡啶)
 - u. 聚(乙二醇)
 - v. 聚(丙二醇)
 - w. 聚(氯乙烯)
 - x. 聚(四氟乙烯)
 - y. 聚(环氧乙烷)
 - z. 聚(环氧丙烷)
 - aa. 聚(N-异丙基丙烯酰胺)
 - bb. 聚(甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯)
 - cc. 聚(酰胺酸)
 - dd. 聚(二甲基硅氧烷)
 - ee. 聚(乳酸)
 - ff. 聚(异氰酸酯)
 - gg. 聚(氰基丙烯酸乙酯)
 - hh. 聚(丙烯腈)
 - ii. 聚(羟基苯乙烯)
 - jj. 聚(甲基苯乙烯)
 - kk. 聚(亚乙基亚胺)
 - ll. 聚(苯乙烯磺酸酯)
 - mm. 聚(烯丙基胺盐酸盐)
 - nn. 聚(五氟苯乙烯)
 - oo. 聚(甲基丙烯酸2-(全氟己基)乙酯)
 - pp. 聚(甲基丙烯酸)
 - qq. 聚(硫化乙烯)
 - rr. 聚(硫化丙烯)。
9. 一种制备根据权利要求1所述的材料的方法,包括:
- a. 将聚合物溶解在至少一种化学溶剂中
 - b. 将聚合物溶液分配到基底或模具上,或者通过口模或模板分配
 - c. 除去至少一部分化学溶剂
 - d. 暴露于非溶剂,导致至少一部分所述聚合物沉淀
 - e. 任选的洗涤步骤。
10. 根据权利要求9所述的方法,其中至少一部分所述化学溶剂来自以下种类之一:
- a. 醇,
 - b. 醛,
 - c. 烷烃,
 - d. 酰胺,

- e. 胺,
- f. 环状芳族化合物,
- g. 羧酸,
- h. 酯,
- i. 醚,
- j. 酮,
- k. 内酰胺,
- l. 腈,
- m. 有机卤化物,
- n. 多元醇,
- o. 砒, 或
- p. 亚砒。

11. 根据权利要求9所述的方法, 其中至少一部分所述化学溶剂包含以下物质或其衍生物中的至少一种:

- a. 丙酮,
- b. 乙醛,
- c. 甲醇,
- d. 乙醇,
- e. 乙酸乙酯,
- f. 二甲氧基乙烷,
- g. 己烷,
- h. 氯仿,
- i. 二氯甲烷,
- j. 乙腈,
- k. 四氢呋喃,
- l. 环己烷,
- m. 苯,
- n. 甲苯,
- o. 二甲基亚砒,
- p. 二甲基甲酰胺,
- q. 二甲基乙酰胺,
- r. N-甲基-2-吡咯烷酮,
- s. 吡啶,
- t. 1,4-二噁烷,
- u. 乙酸,
- v. 甲酸, 或
- w. 丙醇
- x. 环丁砒。

12. 根据权利要求9所述的方法, 其中BCP溶液还包含至少一种另外的大分子或小分子。

13.一种通过使包含目标分析物的介质与至少一种根据权利要求1所述的材料接触来分离或检测所述目标分析物的方法。

14.一种使用至少一种根据权利要求1所述的材料来分离或过滤液体或气体的方法。

15.一种使用至少一种根据权利要求1所述的材料来从液体或气体中过滤、分离或除去一种或更多种病毒的方法。

16.根据权利要求1所述的材料,其中所述材料包含多于一种BCP。

17.根据权利要求1所述的材料,其中至少一种BCP的至少一部分在至少一个嵌段中、在嵌段之间或在至少一个嵌段的末端包含多于一种不同的单体类型。

18.根据权利要求1所述的材料,其中至少一种BCP的至少一部分是支化的。

19.根据权利要求1所述的材料,其中至少一种BCP的至少一部分是交联的。

20.根据权利要求1所述的材料,其中至少一种BCP的至少一部分是环架构。

来自复杂嵌段共聚物架构的多孔材料

相关专利申请的交叉引用

本申请要求于2017年7月25日提交的美国临时专利申请序列号62/536,835、于2017年9月28日提交的美国临时专利申请序列号62/564,669和于2018年2月2日提交的美国临时专利申请序列号62/625,633的优先权的权益,其全部内容通过引用并入本文。

[0001] 本发明涉及包含具有复杂嵌段共聚物架构(architecture)的嵌段共聚物的多孔材料、用于制造所述材料的方法、所述材料的用途以及包含所述材料供使用的装置。

背景技术

[0002] 嵌段共聚物自组装的能力是其最具吸引力的特征之一。嵌段共聚物的自组装行为源自不同链段(嵌段)的不相容性,从而引起分离(demix)。由于嵌段之间的共价键和嵌段共聚物链段的纳米级尺寸,因此嵌段只能纳米相分离而不能宏观/大块地分离。与嵌段共聚物的明确限定的结构相结合的这种纳米相分离可以用于产生明确限定的纳米级特征。嵌段共聚物的自组装可以用于产生多孔材料,其中,孔在约1nm至200nm的量级。这些多孔材料用于包括气液分离和光刻的应用。

[0003] 在本领域中已知各种技术,例如,参见:美国专利号7,056,455B2、U.S.8,939,294、U.S.6,592,764B1、U.S.2011/0130478A1、U.S.2013/0129972A1、U.S.8,206,601B2、U.S.9,441,078B2、U.S.9,169,361B1、U.S.9,193,835B1、U.S.9,469,733B2、U.S.9,162,189B1、U.S.2016/319158A1、U.S.2009/0173694、U.S.9,527,041。

[0004] 传统上,对于嵌段共聚物自组装,设想标准线性嵌段共聚物和在每个嵌段中或与每个嵌段相邻的单一化学成分/构造/结构。因此,在具有单一化学成分/构造/结构的嵌段共聚物的线性排列之外,没有描述或观察到自组装。然而,在以下讨论的本发明的一个方面中,具有非线性嵌段排列的复杂嵌段和共聚物架构,即在至少一个嵌段中或与至少一个嵌段相邻地具有多于一种化学成分/构造/结构的架构将由自组装产生明确限定的最终多孔结构。在共聚物的至少一个嵌段中或与共聚物的至少一个嵌段相邻的复杂架构使得能够调整化学性质、物理性质和自组装行为。

发明内容

[0005] 本发明涉及多孔自组装嵌段共聚物材料。孔的一部分是“均孔的”:具有非常窄的孔径分布。自组装均孔材料由具有复杂嵌段结构或复杂嵌段架构的嵌段共聚物组成。在该上下文中,“复杂”嵌段结构或聚合物架构表示在至少一个嵌段中或与嵌段相邻的多于一种单体、化学成分、构造或结构。不同嵌段共聚物起始材料的组合是本发明的另一复杂架构。复杂的嵌段和嵌段共聚物架构可以用于调整多孔材料的化学性质、物理性质和自组装性质。

[0006] 本发明还包括使用复杂嵌段结构或复杂嵌段共聚物架构生产多孔自组装嵌段共聚物材料的方法。该方法涉及将复杂嵌段共聚物材料溶解在至少一种溶剂中,蒸发至少一部分溶剂,并使材料暴露于至少一种非溶剂。在一个实施方案中,至少一部分非溶剂与化学

溶剂可混溶并且至少一部分BCP在非溶剂中不可混溶。

[0007] 本发明还涉及使用均孔自组装嵌段共聚物材料进行分离、作为传感器或作为其他装置的部件。

附图说明

[0008] 图1是不同的复杂嵌段架构的示意图,其中图1a (10)、图1b (20)、图1c (30)、图1d (40)、图1e (50)、图1f (60)、图1g (70)、图1h (80)和图1i (90)各自对应于根据本发明的不同的复杂嵌段架构材料。在图1中,不同的阴影和/或线条样式(例如,实线、虚线)表示在构造上、结构上或化学上不同的区域。

[0009] 图2示出了根据本发明的各种嵌段共聚物架构材料,图2a (100)、图2b (110)、图2d (120)、图2e (130)和图2c (140)。不同的阴影和/或线条样式(例如,实线、虚线)表示在构造上、结构上或化学上不同的区域。

[0010] 图3示出了根据本发明的各种嵌段共聚物架构材料,图3a (150)、图3b (160)、图3c (170)和图3d (180)。不同的阴影和线条样式(例如,实线、虚线)表示在构造上、结构上或化学上不同的区域。

[0011] 图4示出了根据本发明的各种嵌段共聚物架构材料,图4a (200)、图4b (210)、图4c (220)、图4d (230)、图4e (240)和图4f (250)。不同的阴影和/或线条样式(例如,实线、虚线)表示在构造上、结构上或化学上不同的区域。

[0012] 图5示意性地示出了根据本发明的星形嵌段共聚物的合成。多官能引发剂和八个臂(260)中的每一个上的第一嵌段生长以形成星形聚合物(270)(图5a);向星形聚合物(270)添加第二单体(步骤300)产生形成二嵌段星形结构(280)的第二嵌段(305)(图5b);第三单体添加(步骤310)产生第三嵌段(320),产生其中每个臂包含三个不同的嵌段的星形聚合物(330)(图5c)。不同的阴影和/或线条样式(例如,实线、虚线)表示在构造上、结构上或化学上不同的区域。

[0013] 图6示出了A)自组装的均孔聚(异戊二烯-b-苯乙烯-b-4-乙基吡啶)(ISV)材料(比较例),B)自组装均孔ISV/聚(异戊二烯-b-苯乙烯-b-2-羟乙基甲基丙烯酸酯)(ISH)材料,其具有9:1ISV:ISH质量比,C)具有6:4ISV:ISH质量比的自组装多孔ISV/ISH材料的扫描电子显微镜图像。

[0014] 图7示出了包含聚(苯乙烯-b-4-乙基吡啶)和聚(异戊二烯-b-苯乙烯-b-4-乙基吡啶)的自组装均孔材料的扫描电子显微镜图像。

[0015] 图8示出了包含聚(异戊二烯-b-苯乙烯-b-2-乙基吡啶-无规-4-乙基吡啶)的自组装均孔材料的扫描电子显微镜图像。

[0016] 图9示出了包含聚(异戊二烯-b-苯乙烯-b-2-乙基吡啶-b-2-乙基吡啶-无规-4-乙基吡啶)的自组装均孔材料的扫描电子显微镜图像,其中2-乙基吡啶“嵌段”是仅几个单体单元的短连接嵌段。

[0017] 图10示出了包含聚(异戊二烯-b-苯乙烯-无规-异戊二烯-b-4-乙基吡啶)的自组装均孔材料的扫描电子显微镜图像。

[0018] 图11描绘了分离装置的示意图,所述分离装置包含含有至少一种包括复杂架构的BCP的自组装均孔材料(350)。该装置包括用于待分离的介质的入口(340)和用于分离的介

质离开的出口 (360)。

[0019] 图12描绘了传感器装置的示意图,所述传感器装置包含含有至少一种包括复杂架构的BCP的自组装均孔材料 (350)。该装置包括用于待分离的介质的入口 (340) 和用于分离的介质离开的出口 (360),以及传感器 (370) 例如用于检测目标分析物的电极。还描绘了用于错流构造中的任选的渗余物口 (345)。

[0020] 图13示出了包含聚(异戊二烯-b-苯乙烯-b-4-乙烯基吡啶)-OH的自组装均孔材料的扫描电子显微镜图像。还描绘了用于错流构造中的任选的渗余物口 (345)。

具体实施方式

[0021] 本发明是包含具有复杂嵌段共聚物架构的一种或多种嵌段共聚物 (BCP) 的多孔材料,其中至少一部分孔是均孔的(具有非常窄的孔径分布)。具体地,嵌段共聚物架构不限于在每个嵌段中或与嵌段相邻地具有单一单体/化学成分/构造/结构的线性嵌段共聚物。使嵌段共聚物的不相容链段相分离(自组装)成不同的域并被处理以产生包含均孔的多孔嵌段共聚物材料的任何嵌段共聚物架构/拓扑结构均适用于本发明。制造所述材料的方法提供了一种产生包含至少一种具有复杂架构的嵌段共聚物的多孔材料的方法。在自组装过程期间,在聚合物体系中存在复杂的架构/拓扑结构。复杂的嵌段和嵌段共聚物架构可以用于调整中孔材料的化学性质、物理性质和自组装性质。

[0022] 术语“嵌段共聚物”的典型用法是指最简单的嵌段共聚物,其包含两个或更多个线性链段或“嵌段”,其中相邻链段包含不同构成单元,在每个嵌段中仅具有一个构成单元。然而,这种简单的架构并不是唯一可以导致纳米尺度和中尺度或均孔性自组装的架构。这样的架构(其将被称为复杂的嵌段或共聚物架构)可以包含例如在嵌段(连接嵌段)之间的中间不同单元和在链末端的不同端基。存在甚至更复杂的嵌段架构和嵌段共聚物架构,其中一个嵌段的至少一部分或一个连接嵌段的至少一部分或者一个或更多个端基包含比线性单一构成单元链更复杂的结构或组成。这样的复杂架构包括但不限于:一个或更多个嵌段、接枝共聚物嵌段、环嵌段或嵌段共聚物、梯度嵌段或交联嵌段中不同构成单元的周期性或无规混合物。使嵌段共聚物的不相容链段相分离(自组装)成不同的域并且可以使用本发明的方法处理以产生多孔嵌段共聚物材料的任何嵌段共聚物架构/拓扑结构均适用于本发明。

[0023] 嵌段选择可以基于一种或多种期望的材料特性。这些特性中的一些可以是架构固有的,或者可以修改架构以包括它们。这些特性可以包括以下中的至少一者:低T_g (25℃或更低) 嵌段、高T_g (高于25℃) 嵌段、亲水性嵌段、疏水性嵌段、耐化学品性嵌段、化学响应性嵌段、化学功能性嵌段。下表使所述或期望的特性与某些可能的聚合物嵌段相关联。

[0024] 下表提供了特性和用于相应特性的聚合物/嵌段化学成分。列出的聚合物/化学成分是非限制性实例并且聚合物/化学成分可以具有多种不同的期望特性:

特性	聚合物/嵌段化学成分
低 T _g (25℃或更低)	聚(异丁烯)、聚(异戊二烯)、聚(丁二烯)、聚(丙二醇)、聚(环氧乙烷)、聚(二甲基硅氧烷)
高 T _g (高于 25℃)	聚(醚砜)、聚(砜)、聚(羟基苯乙烯)、聚(甲基苯乙烯)
亲水性	聚(乙二醇)、聚(甲基丙烯酸 2-羟乙酯)、聚(丙烯酰胺)、聚(N,N-二甲基丙烯酰胺)、聚(环氧丙烷)、聚(苯乙烯磺酸酯)
疏水性	聚(苯乙烯)、聚(乙烯)、聚(氯乙烯)、聚(甲基丙烯酸 2-(全氟己基)乙酯)
耐化学品性	聚(四氟乙烯)、聚(偏二氟乙烯)、聚(五氟苯乙烯)
化学响应性	聚(丙烯酸)、聚(2-乙烯基吡啶)、聚(4-乙烯基吡啶)、聚(3-乙烯基吡啶)、聚(N-异丙基丙烯酰胺)、聚(甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯)
化学功能性	聚(甲基丙烯酸缩水甘油酯)、聚(亚乙基亚胺)、聚(乳酸)、聚(丙烯腈)、聚(丙烯酸甲酯)、聚(甲基丙烯酸丁酯)、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(丙烯酸正丁酯)、聚(酰胺酸)、聚(异氰酸酯)、聚(氰基丙烯酸乙酯)、聚(烯丙基胺盐酸盐)、聚(甲基丙烯酸)

[0025] 另外的更具体的期望特性包括但不限于：氟化、pH响应性、热响应性、离子强度响应性、带静电、离子传导率、电子传导率、磺化。

[0026] 替代地,或者除了基于特性选择嵌段之外,合适的嵌段包括聚[(C₂至C₆) 不饱和、环状或非环状、芳族或非芳族的烃],例如聚(丁二烯)、聚(异丁烯)、聚(丁烯)、聚(异戊二烯)、聚(乙烯)、聚苯乙烯;聚[(C₂至C₆) 取代的、未经取代的丙烯酸酯],例如聚(丙烯酸甲酯)、聚(甲基丙烯酸丁酯)、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(丙烯酸正丁酯)、聚(甲基丙烯酸2-羟乙酯)、聚(甲基丙烯酸缩水甘油酯)、聚(甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯)、聚(丙烯酸)、聚(甲基丙烯酸2-(全氟己基)乙酯)、聚(氰基丙烯酸乙酯);聚[(C₂至C₆) 取代的、不饱和的、环状或非环状的、芳族或非芳族的化合物],聚(硫化乙烯)、聚(硫化丙烯)。

[0027] 合适的嵌段共聚物包括数均分子量(M_n)为约1×10³g/mol至1×10⁷g/mol的那些。在一个实施方案中,M_n在约1×10³g/mol至1×10⁷g/mol的范围内。在一个实施方案中,M_n在约1×10³g/mol至5×10⁶g/mol的范围内。在一个实施方案中,M_n在约1×10⁴g/mol至1×10⁷g/mol的范围内。在一个实施方案中,M_n在约1×10⁴g/mol至5×10⁶g/mol的范围内。在一个实施方案中,M_n在约1×10⁴g/mol至3×10⁶g/mol的范围内。合适的嵌段共聚物还包括其中PDI(多分散指数)为1.0至3.0的那些。在一个实施方案中,PDI在1.0至3.0的范围内。在一个实施方案中,PDI在1.0至2.5的范围内。在一个实施方案中,PDI在1.0至2.0的范围内。在一个实施方案中,PDI在1.0至1.5的范围内。合适的嵌段共聚物还包括二嵌段共聚物、三嵌段共聚物或更高阶的聚合物嵌段(即四嵌段、五嵌段等)。

[0028] 用于产生包含本发明的一种或多种嵌段共聚物的任何合成方法都是合适的,只要不相容的链段可以自组装成分离的域并且可以被处理以产生均孔嵌段共聚物材料即可。例如,用于聚合物的合适的合成方法包括但不限于:阴离子聚合、阳离子聚合、逐步生长聚合、低聚物缩聚、开环聚合、可控自由基聚合和可逆加成-断裂链转移聚合。

[0029] 多孔材料具有厚度为约5nm至约500nm的层(以单位(nm)为增量和其间的范围)和所述层中的多个直径为约1nm至约200nm的中孔。在一个实施方案中,中孔在约1nm至约200nm的范围内。在一个实施方案中,中孔在约3nm至约200nm的范围内。在一个实施方案中,中孔在约5nm至约200nm的范围内。在一个实施方案中,中孔在约5nm至约100nm的范围内。在一个实施方案中,中孔在约10nm至约100nm的范围内。材料还可以具有厚度为约2微米至约500微米的主体层(bulk layer)(单位(μm) 增量和其间的范围),所述主体层包括尺寸为约200nm至约100微米的大孔。本发明的一个应用是作为装置。一种这样的装置是分离装置。另一种这样的装置是传感器装置。

[0030] 在一个实施方案中,包含至少一种BCP的多孔材料具有至少一个包括两种或更多种不同的单体类型的嵌段,单体类型关于结构、化学成分或构造不同。在该实施方案中,至少一种BCP的至少一部分在至少一个嵌段中、在嵌段之间或在至少一个嵌段的末端包括多于一种不同的单体类型。一个实例是包含至少一个统计/无规嵌段的BCP,其中在嵌段中存在不同单体的无规/统计分布,例如[A-无规-B],其中[A-无规-B]表示包含单体单元A和B的无规分布的聚合物嵌段。如[0060]和图8中所例示的另一个实例具有拥有包含不同单体的无规混合物的嵌段的BCP,其中单体的不同之处在于它们是乙烯基吡啶的异构体(例如,聚(异戊二烯-b-苯乙烯-b-2-乙烯基吡啶-无规-4-乙烯基吡啶))。如[0062]和图9中所例示的另一个实例具有包含具有不同单体的混合物的嵌段的BCP,其中不同的单体是乙烯基吡啶的异构体,以及如[0036]中描述的连接嵌段,(例如,聚(异戊二烯-b-苯乙烯-b-2-乙烯基吡啶-b-2-乙烯基吡啶-无规-4-乙烯基吡啶),其中2-乙烯基吡啶“嵌段”是仅几个单体单元的短连接嵌段)。如[0064]和图10中所例示的另一个实例具有包含具有混合单体的嵌段的BCP,BCP随单体化学组成变化:异戊二烯和苯乙烯(例如,聚(异戊二烯-b-苯乙烯-无规-异戊二烯-b-4-乙烯基吡啶))。

[0031] 另一个实例是包含至少一个渐变BCP嵌段的BCP,其中仅嵌段的一部分具有单体梯度,例如[A]-[A-梯度-B]-[B]。A和B表示不同的单体单元。[A]和[B]分别表示仅由单体A和仅由单体B组成的聚合物嵌段。[A-梯度-B]单体梯度意味着链/嵌段的起始链段包含高频率的单体A和低频率的单体B;在梯度的增量链段上,单体A的频率降低,而单体B的频率升高;在梯度的末端链段处,存在低频率的单体A和高频率的单体B。嵌段的梯度部分也可以视为两个未分级嵌段之间的过渡嵌段。例如,该体系的[A-梯度-B]组分从相对于B组分含有更高浓度的A组分的聚合物区域移动到相对于A组分含有更高浓度的B组分的聚合物区域。

[0032] 另一个实例(如图1f所示)是梯度BCP嵌段,其中至少一种BCP包含至少一个其中整个嵌段具有单体梯度的嵌段,例如[A-梯度-B]。

[0033] 另一个实例是包含至少一个交替/周期性嵌段的BCP,其中不同的单体具有有序的序列,例如[A-B-A-B-...], [A-B-C-A-B-C-...], [A-A-B-A-A-B-...]等。A、B和C表示不同的单体单元。加方括号的实例表示聚合物嵌段,其中单体序列在整个嵌段中重复。上述单体单元的实例包括但不限于,A=异戊二烯,B=环氧乙烷,C=苯乙烯。该实施方案的一个应用是通过在至少一个嵌段中包含具有不同机械特性的单体来调整BCP材料的机械特性。该实施方案的另一个应用是向一部分BCP材料中添加官能团。该实施方案的另一个应用是将不同的单体掺入嵌段中以影响自组装期间的相分离行为。

[0034] 在另一个实施方案中,包含BCP的多孔材料包含至少一个支化的嵌段的至少一部

分,其中单体单元上的至少一个取代基被另一个共价键合的聚合物链取代。一个实例(如图1a所示)是包含至少一个支化嵌段的BCP,其中该支化嵌段部分或完全经与主链相同的单体结构、化学组成和构造的聚合物链(例如,支化的聚(乙烯))取代。另一个实例(如图1b、图3a或图4f所示)是包含至少一个接枝嵌段的BCP,其中该接枝嵌段部分或完全经与主链不同的单体结构、化学组成或构造的聚合物链(例如,从聚(丁二烯)支化的聚(苯乙烯))取代。另一个实例(如图1c、图1d或图1e所示)是包含至少一个梳状/刷状嵌段的BCP,其中该刷状/梳状嵌段的主链的至少一部分单体单元从单个分支点起部分或全部分支有多个侧链(例如,从聚(苯乙烯)主链分支的多个聚(丁二烯)链)。侧链在结构、化学组成或构造上与主链部分或全部不同或相同。另一个实例(如图2c或图5c所示)是对称或不对称的星形BCP,其中BCP包含单个分支,该分支产生多个线性链(臂)(例如,聚(异戊二烯-b-苯乙烯-b-4-乙烯基吡啶)),其中每个臂是线性三嵌段三元共聚物,其中聚(异戊二烯)位于核心)。另一个实例(如图2e所示)是包含至少一个树枝状嵌段的BCP,其中树枝状嵌段的全部或至少一部分单体单元是重复支化的(经与主链的单体结构、化学组成和构造相同或不同的聚合物链取代)(例如,超支化的聚(亚乙基亚胺))。另一个实例(如图3b、图3c、图4f所示)是包含至少一个这样的嵌段的BCP:所述嵌段仅由从与嵌段相邻的另一个嵌段或连接基团的单点分支的链(例如,从聚(环氧乙烷)分支的聚(乳酸)臂)组成。另一个实例(如图3d所示)是包含至少一个交联嵌段的BCP,其中该交联嵌段的全部或至少一部分单体单元共价连接至相同BCP大分子或其他BCP大分子内的其他聚合物链(例如,交联的聚(甲基丙烯酸缩水甘油酯))。该实施方案的一个应用是使材料能够通过至少在至少一个嵌段上包含可交联的(例如,含双键的)支链而交联。由于支化或交联的BCP与线性类似物相比不同的自组装行为,因此该实施方案的另一个应用是改变多孔材料的自组装行为,例如孔填充几何形状、孔径、孔隙度、层厚度。

[0035] 在另一个实施方案中,包含至少一种BCP的多孔材料的至少一部分具有大分子环架构(即,链的大分子部分呈环架构,并非简单地是小分子环,例如苯环或杂环)。一个实例(如图2a所示)是其中至少一个嵌段具有环状/环架构(例如,聚(环状苯乙烯-b-丙烯酸))的BCP。另一个实例(如图2b或2d所示)是其中整个BCP包括大分子环架构(例如,环状聚(环氧乙烷-b-环氧丙烷))的BCP。该实施方案的一个应用是由于环BCP与其线性对应物相比不同的自组装行为和胶束化而改变孔密度。例如,与不复杂的线性BCP相比,大分子环架构在给定的分子量下可以具有更高的区域孔密度。

[0036] 在另一个实施方案中,包含至少一种BCP的多孔材料在至少一对嵌段之间包含至少一个不同的单元。这些可以被认为是连接嵌段。一个实例是其中在构造上、结构上或化学上不同的单元的单个单元在至少一对嵌段之间共价键合的BCP,例如[A]-C-[B]。另一个实例是其中两个构造上、结构上或化学上不同的单元中的每一个的单个单元在至少一对嵌段之间共价键合的BCP,例如[A]-C-D-[B]。另一个实例(如图4a或图4b所示)是其中在构造上、结构上或化学上不同的单元的多个单元在至少一对嵌段之间共价键合的BCP,例如,[A]-C-C-C-[B]、[A]-C-C-C-[B]-[D]。另一个实例是其中在构造上、结构上或化学上不同的单元的多个单元在至少一对嵌段之间共价键合的BCP,[A]-C-C-C-D-D-[B]。另一个实例是其中一个在构造上、结构上或化学上不同的单元的单个单元和另一个在构造上、结构上或化学上不同的单元的多个单元在至少一对嵌段之间共价键合的BCP,例如[A]-C-D-D-D-[B]。在这些实例中,[A]表示仅包含单体A单元的聚合物嵌段;[B]表示仅包含单体B单元的聚合物嵌

段;未加括号的C和D分别表示C和D的单个单体单元;化学键由连接连字符表示。上述单体单元的实例包括但不限于,A=甲基丙烯酸甲酯,B=二甲基硅氧烷,C=环氧乙烷,D=丙烯腈。该实施方案的一个应用是产生调整孔径的可断裂的表面嵌段;这是通过在嵌段之间包含可断裂的单元来实现的,所述可断裂的单元可以在BCP形成多孔材料后断裂。如[0062]和图9中所例示的另一个实例具有包含具有不同单体的混合物的嵌段的BCP,其中不同单体是如[0030]中所述的乙烯基吡啶的异构体,以及如本段所述的连接嵌段(例如,聚(异戊二烯-b-苯乙烯-b-2-乙烯基吡啶-b-2-乙烯基吡啶-无规-4-乙烯基吡啶),其中2-乙烯基吡啶“嵌段”是仅几个单体单元的短连接嵌段)。

[0037] 在另一个实施方案中,包含BCP的多孔材料包含至少一个具有至少一个另外的不同单元的嵌段。一个实例是其中在构造上、结构上或化学上不同的单元的单个单元在至少一个嵌段中共价键合的BCP,例如,[A]-B-[A]。另一个实例是其中两个构造上、结构上或化学上不同的单元中的每一个的单个单元在至少一个嵌段中共价键合的BCP。两个不同的单元在嵌段中可以相邻或可以不相邻,例如[A]-B-C-[A]、[A]-B-[A]-C-[A]。另一个实例(如图1g所示)是其中在构造上、结构上或化学上不同的单元的多个单元在至少一个嵌段中共价键合的BCP,例如,[A]-B-B-B-B-[A]。另一个实例(如图1h或图1i所示)是其中在构造上、结构上或化学上不同的单元的多个单元在至少一个嵌段中共价键合的BCP,例如[A]-B-B-B-C-C-C-[A]、[A]-B-B-B-B-C-C-C-C-[A]、[A]-B-B-B-[A]-C-C-C-C-C-[A]。另一个实例是其中一个在构造上、结构上或化学上不同的单元的单个单元和另一个在构造上、结构上或化学上不同的单元的多个单元在至少一个嵌段中共价键合的BCP;不同单元可以彼此相邻或可以不彼此相邻,例如[A]-B-C-C-C-[A]、[A]-B-[A]-C-C-C-[A]。在这些实例中,[A]表示仅包含单体A单元的聚合物嵌段;未加括号的A、B和C分别表示A、B和C的单个单体单元;化学键由连接连字符表示。上述单体单元的实例包括但不限于,A=羟基苯乙烯,B=2-乙烯基吡啶,C=甲基丙烯酸2-羟乙酯。该实施方案的一个应用是在保持嵌段的表面化学性质的同时产生调整材料的孔径的部分可断裂的嵌段;这是通过在嵌段内包含可断裂的单元来实现的,所述可断裂的单元可以在多孔材料制造之后断裂。

[0038] 在另一个实施方案中,包含BCP的多孔材料包含至少一个共价键合至BCP的至少一个链端的不同单元。一个实例是其中在构造上、结构上或化学上不同的单元的单个单元共价键合到至少一个链末端的BCP,例如D-[A]-[B]-[C]、D-[A]-[B]-[C]-D。如[0069]和图13中所例示的一个这样的实例具有在聚(异戊二烯-b-苯乙烯-b-4-乙烯基吡啶)的末端具有单个不同单元(-OH)的BCP,即,具有聚(异戊二烯-b-苯乙烯-b-4-乙烯基吡啶)-OH的结构。另一个实例(如图4c或图4d所示)是其中在构造上、结构上或化学上不同的单元的多个单元共价键合到至少一个链末端的BCP,例如D-D-D-D-[A]-[B]-[C]、D-D-D-D-[A]-[B]-[C]-D-D-D。另一个实例是其中多于一个在构造上、结构上或化学上不同的单元的单个单元共价键合至不同的链末端的BCP,例如D-[A]-[B]-[C]-E。另一个实例(如图4e所示)是其中在构造上、结构上或化学上不同的单元的多个单元共价键合至不同的链末端的BCP,例如D-D-D-[A]-[B]-[C]-E-E-E。另一个实例是其中在构造上、结构上或化学上不同的单元的多个单元共价键合至一个末端并且在构造上、结构上或化学上不同的单元共价键合至不同的链末端的BCP,例如D-[A]-[B]-[C]-E-E-E。在这些实例中,[A]表示仅包含单体A单元的聚合物嵌段;[B]表示仅包含单体B单元的聚合物嵌段;[C]表示仅包含单体C单元的聚合物嵌段;未加

括号的D和E分别表示D和E的单个单体单元;化学键由连接连字符表示。上述单体单元的实例包括但不限于,A=n-异丙基丙烯酰胺,B=丁二烯,C=α-甲基苯乙烯,D=丙烯酰胺,E=异氰酸酯。该实施方案的一个应用是使得能够通过末端/多个末端连接另一种分子或大分子来实现更复杂的BCP架构;这是通过末端/多个末端上的与待连接的分子或大分子上的另一个反应性官能团反应的反应性官能单元来实现的。

[0039] 在另一个实施方案中,包含聚合物的多孔材料包含多于一种BCP。一个实例是多于一种化学组成相同但尺寸不同的BCP的共混物(例如,与366kg/mol聚(异戊二烯-b-苯乙烯-b-4-乙基吡啶)(30%聚(异戊二烯),55%聚(苯乙烯),15%聚(4-乙基吡啶))共混的124kg/mol聚(异戊二烯-b-苯乙烯-b-4-乙基吡啶)(30%聚(异戊二烯),55%聚(苯乙烯),15%聚(4-乙基吡啶)))。另一个实例是多于一种包含不同的化学组成但包括相同尺寸的BCP的共混物(例如,与150kg/mol聚(异戊二烯-b-苯乙烯-b-甲基丙烯酸2-羟乙酯)共混的150kg/mol聚(异戊二烯-b-苯乙烯-b-2-乙基吡啶))。如[0057]和图6中所例示的另一个实例是多于一种化学组成不同但尺寸相似的BCP的共混物(例如,74.6kg/mol聚(异戊二烯-b-苯乙烯-b-4-乙基吡啶),和74.3kg/mol聚(异戊二烯-b-苯乙烯-b-甲基丙烯酸-2-羟乙酯))。如[0058]和图7中所例示的另一个实例是多于一种具有不同化学组成和不同尺寸的BCP的共混物(例如142kg/mol聚(苯乙烯-b-4-乙基吡啶)和167kg/mol聚(异戊二烯-b-苯乙烯-b-4-乙基吡啶))。另一个实例是多于一种具有相同化学组成但架构不同的BCP的共混物(例如,与环状聚(苯乙烯-b-环氧乙烷)共混的聚(苯乙烯-梯度-环氧乙烷))。另一个实例是包含多于一种含有不同的化学组成、不同的尺寸和不同的架构的BCP的共混物(例如,与20kg/mol聚(羟基苯乙烯-b-丁二烯-接枝-苯乙烯)和76kg/mol聚(环氧乙烷-b-氯乙烯)共混的119kg/mol聚(异戊二烯-b-苯乙烯-b-4-乙基吡啶))。该实施方案的一个应用是通过不同尺寸和/或组成的BCP的共混物来调整材料的孔径或化学性质。

[0040] 作为一个实例,在系统中实现自组装,高chi参数是期望的。chi(相互作用)参数是不同分子之间的相互作用的度量并且可以预测分子或嵌段在自组装期间是否相分离。如果在嵌段共聚物中的两个相邻嵌段之间chi参数不够高,则不发生由于相分离引起的自组装。当用于提供膜的各种功能特征(例如,亲水性、耐热性、化学功能性等)的嵌段相对于彼此表现出低chi参数时,其自组装可能受到抑制。嵌段可以适于形成复杂的架构以增加相对chi参数并促进系统的自组装。作为一个具体实例,在聚(苯乙烯)可以提供经济的材料以用作基体,同时聚(甲基丙烯酸甲酯)可以提供用于共价材料改性的官能度的情况下,可以使用聚(苯乙烯-b-甲基丙烯酸甲酯)。已知聚(苯乙烯)和聚(甲基丙烯酸甲酯)在本体体系中自组装,尽管它们在低离析的相空间(其中chi参数<0.1)中进行自组装。在均孔膜的制造中,各种溶剂组分的存在可能进一步降低chi参数,该chi参数是嵌段共聚物自组装中的关键驱动力。为了促进自组装并由此促进均孔材料的制造,实现并入提高相邻嵌段之间的chi参数的嵌段组分的复杂架构。在以上实例中,将二甲基硅氧烷并入聚(甲基丙烯酸甲酯)嵌段中以提高chi参数。

[0041] 在另一个实例中,嵌段中的某些化学成分在最终的膜中提供不同的特征。在聚(苯乙烯-b-4-乙基吡啶)体系中,4-乙基吡啶组分提供了pH响应性表面,该表面可以用作例如致动器或门。然而,在较高的分子量下聚(4-乙基吡啶)的合成可能是困难的,从而限制了所得均孔材料的平均特征尺寸(例如孔径)。为了增加聚(4-乙基吡啶)嵌段的分子

量,将可以更容易合成为较高分子量的另一种单体化学成分(例如聚(2-乙烯基吡啶))并入嵌段中以形成复杂的架构并使得能够实现较大的特征尺寸。在聚(4-乙烯基吡啶)聚合期间存在2-乙烯基吡啶防止副反应并防止在溶剂中的溶解度降低,这两者均限制了在不存在2-乙烯基吡啶的情况下嵌段的分子量。

[0042] 在另一个实例中,某些嵌段化学成分在均孔材料的制造中使用的浸入(plunging)溶剂或凝结溶剂中可以具有高溶解度。例如,聚(环氧乙烷)在水中高度可溶,其可以在膜制造期间用作沉淀或凝结溶剂。这种溶解性使聚合物的沉淀和/或固化具有挑战性。通过向聚(环氧乙烷)嵌段中添加另一种单体化学成分(例如苯乙烯单体)以形成复杂的架构,在使聚合物溶液能够在浴中沉淀并形成固体结构的同时,保持了聚(环氧乙烷)嵌段的亲水特征。

[0043] 在另一个实例中,可能期望嵌段具有高玻璃化转变温度组分以促进在升高的温度下的膜操作或加工。例如,取决于单体配置,聚(异戊二烯)嵌段的玻璃化转变温度大约从约-60℃到0℃变化。为了提高该嵌段的可能的操作温度,可以在聚(异戊二烯)嵌段中并入另外的单体化学成分(例如,苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯酰胺、甲基丙烯酸甲酯等)以形成将提高整个嵌段的玻璃化转变温度的复杂架构。这使得材料能够在室温或更高温度下使用。类似地,并入甚至更高的玻璃化转变温度的单体以形成复杂的嵌段允许在适合于高温化学分离或高温灭菌过程的温度下使用或处理均孔材料。

[0044] 在另一个实例中,可以期望具有部分或完全光学透明的多孔材料。这样的光学透明性允许通过材料进行观察,例如观察通过膜的渗透物或通过过滤期间膜的深度监测污染。为了实现这一点,可以使用包括至少一个具有梯度架构的区域的嵌段共聚物。由于跨越分级区域的逐渐组成变化,因此在嵌段共聚物的自组装期间,梯度架构引起不太明显或突然的界面。与突然的相分离界面相比,“模糊的”相分离界面导致减少的光散射和更加光学透明的材料。减少光学散射的梯度嵌段的一个实例是聚(异戊二烯-梯度-苯乙烯)。

[0045] 在另一个实例中,期望控制多孔材料的表面的化学响应。聚(4-乙烯基吡啶)是pH响应性聚合物并且用于pH响应性嵌段共聚物膜(例如聚(异戊二烯-b-苯乙烯-b-4-乙烯基吡啶))中。在一些情况下,聚(4-乙烯基吡啶)嵌段位于多孔材料的表面上。在低pH下质子化时,带正电荷的聚(4-乙烯基吡啶)链彼此静电排斥并封闭孔,使膜通量减慢或停止。期望在保持聚(4-乙烯基吡啶)表面化学性质(例如,在吡啶氮处进行化学反应)的同时控制孔封闭的程度,或防止pH对通量的显著影响。为了实现这一点,使用包含支化/树枝状嵌段的嵌段共聚物。支化/树枝状结构在质子化时阻碍聚(4-乙烯基吡啶)链的延伸并因此防止完全的孔封闭。支化程度和总的聚(4-乙烯基吡啶)嵌段长度用于在低pH下质子化时调整或防止孔封闭。

[0046] 在一些实施方案中,本发明的材料形成二维(例如,片、膜)或三维结构(例如,管、整料)。材料在结构上是不对称的或对称的。

[0047] 在一些实施方案中,本发明的材料或包含本发明的材料的装置用于过滤或分离过程中。在一个这样的实施方案中,本发明的材料或包含本发明的材料的装置用作膜或过滤器。

[0048] 在一些实施方案中,本发明的材料或包含本发明的材料的装置用于在液体中过滤或分离的过程中。在另一些实施方案中,本发明的材料或包含本发明的材料的装置用于在气体中过滤或分离的过程中。

[0049] 在一些实施方案中,本发明的材料或包含本发明的材料的装置用于从液体或气体中过滤、分离、或除去一种或更多种病毒的过程中。

[0050] 在一些实施方案中,本发明的材料被包装为装置,所述装置包括例如:打褶的包、错流盒中的平板、螺旋卷式模块、中空纤维、中空纤维模块,或者作为传感器。在一个实施方案中,装置可以利用多于一种本发明的不同材料。

[0051] 在一个实施方案中,材料或包含本发明的材料的装置对刺激/多种刺激具有可检测的响应。

[0052] 在一些实施方案中,本发明的材料或包含本发明的材料的装置用于这样的过程中:其中在接触所述材料或装置的包含目标分析物的介质中分离目标分析物。在一个这样的过程中,通过结合和洗脱分离目标分析物。在另一个这样的过程中,通过过滤分离溶质或悬浮颗粒。在另一个这样的过程中,并入结合和洗脱以及通过过滤机制的分离二者。

[0053] 在一些实施方案中,本发明的材料或包含本发明的材料的装置用于这样的过程中:其中在接触所述材料或装置的包含目标分析物的介质中检测目标分析物。在一个这样的过程中,通过材料/装置对目标分析物的存在的响应来检测目标分析物。

[0054] 在一些实施方案中,将多于一种本发明的不同材料作为套件(kit)包装在一起。在另一些实施方案中,将多于一个包含本发明的材料的装置作为套件包装在一起。

[0055] 在一些实施方案中,将本发明的材料固定至支承件或织物或者与支承件或织物一体化。

[0056] 用于实现本发明的一种方法包括:将BCP溶解在至少一种化学溶剂中;将聚合物溶液分配到基底或模具上,或者通过口模(die)或模板分配;除去至少一部分化学溶剂;暴露于非溶剂,导致至少一部分聚合物沉淀;任选地,洗涤步骤。化学溶剂是极性或非极性的。至少一部分化学溶剂可以包括以下种类之一:醇(例如甲醇、丁醇、乙醇、丙醇),醛(例如乙醛),烷烃(例如己烷、环己烷),酰胺(例如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺),胺(例如吡啶),环状芳族化合物(例如甲苯、苯),羧酸(例如乙酸、甲酸),酯(例如乙酸乙酯),醚(例如四氢呋喃、乙醚、二噁烷),酮(例如丙酮),内酰胺(例如N-甲基-2-吡咯烷酮),腈(例如乙腈),有机卤化物(例如氯仿、二氯甲烷),多元醇(例如二甲氧基乙烷),砜(例如环丁砜),或亚砜(例如二甲基亚砜)。

[0057] 实施例1:[0039]中描述的实施方案的实例:

	ISV	ISV:ISH (9:1)	ISV:ISH (6:4)
渗透性, $\text{Lm}^{-2}\text{小时}^{-1}\text{巴}^{-1}$	196	232	257
γ 球蛋白吸附, ug/cm^2	308	217	83

将两种嵌段共聚物:聚(异戊二烯-b-苯乙烯-b-4-乙基吡啶)(ISV, 74.6kg/mol, 27.3%聚(异戊二烯), 52.4%聚(苯乙烯), 20.3%聚(4-乙基吡啶), PDI=1.51)和聚(异戊二烯-b-苯乙烯-b-甲基丙烯酸2-羟乙酯)(ISH, 74.3kg/mol, 28.6%聚(异戊二烯), 58.9%聚(苯乙烯), 12.5%聚(甲基丙烯酸2-羟乙酯), PDI=1.32)以不同比率混合并用于产生本发明的材料,并且与纯ISV材料进行比较(比较例)。ISV:ISH比例按质量计为9:1和6:4。

出乎意料地,本发明的ISV:ISH材料产生了非常类似纯ISV材料的自组装孔隙度。甚至更出乎意料地,与纯ISV多孔材料相比,包含ISH与ISV显著减少了蛋白质污染。虽然纯ISV多

孔材料的 γ 球蛋白吸附为 $308\mu\text{g}/\text{cm}^2$, 但是 9:1 ISV:ISH 材料的 γ 球蛋白吸附为 $217\mu\text{g}/\text{cm}^2$, 以及 6:4 ISV:ISH 的 γ 球蛋白吸附为 $83\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。这些表示通过包含仅 10% 和 40% ISH, 污染分别减少了 29.5% 和 73.0% (相对于纯 ISV 中孔材料, 比较例), 同时仍然允许材料中的自组装孔隙度。减少蛋白质污染对于在存在蛋白质 (生物和生物制药应用中常见的溶质) 的情况下防止膜污染/堵塞特别有用。减少的污染导致较高的膜通量和延长的膜寿命。此外, 来自本发明的 ISV:ISH 多孔材料的膜的透水性高于纯 ISV 膜。纯 ISV 膜 (图 6a) 的通量为 $145\text{Lm}^{-2}\text{小时}^{-1}\text{巴}^{-1}$ (LMH/巴), 9:1 ISV:ISH (图 6b) 的渗透率为 $232\text{Lm}^{-2}\text{小时}^{-1}\text{巴}^{-1}$, 以及 6:4 ISV:ISH (图 6c) 的渗透率为 $257\text{Lm}^{-2}\text{小时}^{-1}\text{巴}^{-1}$ 。较高的渗透率允许更多的渗透物在给定的时间范围内穿过膜。

[0058] 实施例 2: [0039] 中的实施方案的实例

[0059] 均孔材料包含如 [0039] 中所述的多种 BCP 的共混物。均孔材料包含聚 (苯乙烯-b-4-乙基吡啶) ($142\text{kg}/\text{mol}$, 86.6% 聚 (苯乙烯), 13.4% 聚 (4-乙基吡啶), $\text{PDI}=1.08$) 和聚 (异戊二烯-b-苯乙烯-b-4-乙基吡啶) ($167\text{kg}/\text{mol}$, 24.8 重量% 聚 (异戊二烯), 57.8 重量% 聚 (苯乙烯), 17.4 重量% 聚 (4-乙基吡啶), $\text{PDI}=1.25$)。将聚合物以总计 10 重量% 溶解在 7:31, 4-二噁烷:丙酮和 3:1 比例的聚 (异戊二烯-b-苯乙烯-b-4-乙基吡啶):聚 (苯乙烯-b-4-乙基吡啶) 中。分配溶液, 蒸发 60 秒, 然后投入水非溶剂浴中。

[0060] 实施例 3: [0030] 中的实施方案的实例

[0061] 具有包含不同单体的混合物的嵌段的 BCP, 其中不同的单体为乙基吡啶的异构体, 如 [0030] 中所述。均孔材料包含聚 (异戊二烯-b-苯乙烯-b-2-乙基吡啶-无规-4-乙基吡啶), $112\text{kg}/\text{mol}$, 20.1 重量% 聚 (异戊二烯), 63.3 重量% 聚 (苯乙烯), 16.6 重量% 聚 (乙基吡啶), 其中 2-乙基吡啶:4-乙基吡啶比例为 22:78, $\text{PDI}=1.12$ 。将聚合物以 15 重量% 溶解在 7:31, 4-二噁烷:丙酮中。分配溶液, 蒸发 120 秒, 然后投入水非溶剂浴中。均孔材料的 SEM 图像示于图 8 中。

[0062] 实施例 4: [0030] 和 [0036] 中的实施方案的实例

[0063] 均孔材料包含含有具有不同单体的混合物的嵌段以及如 [0036] 中所述的连接嵌段的 BCP, 其中不同的单体是如 [0030] 中所述的乙基吡啶的异构体。均孔材料包含聚 (异戊二烯-b-苯乙烯-b-2-乙基吡啶-b-2-乙基吡啶-无规-4-乙基吡啶), 其中 2-乙基吡啶“嵌段”是仅几个单体单元的短连接嵌段。聚合物组成为: $94\text{kg}/\text{mol}$, 24.7 重量% 聚 (异戊二烯), 57.8% 聚 (苯乙烯), 17.5% 聚 (乙基吡啶), 其中 2-乙基吡啶:4-乙基吡啶比例为 16:84, $\text{PDI}=1.21$ 。将聚合物以 10 重量% 溶解在 7:31, 4-二噁烷:丙酮中。分配溶液, 蒸发 40 秒, 然后投入水非溶剂浴中。均孔材料的 SEM 图像示于图 9 中。

[0064] 实施例 5: [0030] 中的实施方案的实例

[0065] 均孔材料包含含有具有混合单体的嵌段的 BCP, 如 [0030] 中所述, BCP 随单体化学组成 (异戊二烯和苯乙烯) 而变化。均孔材料包含聚 (异戊二烯-b-苯乙烯-无规-异戊二烯-b-4-乙基吡啶), $109\text{kg}/\text{mol}$, 19.1 重量% 聚 (异戊二烯), 56.8% 聚 (苯乙烯), 24.1% 聚 (4-乙基吡啶), $\text{PDI}=1.26$ 。将聚合物以 15 重量% 溶解在 7:31, 4-二噁烷:丙酮中。分配溶液, 蒸发 40 秒, 然后投入水非溶剂浴中。均孔材料的 SEM 图像示于图 10 中。

[0066] 实施例 6: 结合有包含至少一种含有复杂架构的 BCP 的自组装均孔材料的分离装置。

[0067] 可以将任何上述均孔材料并入如图11所描绘的分离装置中。分离装置335包含至少一种含有复杂架构的BCP (350)。装置包括用于待分离的介质的入口 (340) 和用于分离的介质离开的出口 (360)。图11分离装置还可以包括传感器370, 与图12中相同, (例如用于检测目标分析物的电极) 以形成分离装置335'。装置还可以任选地包括用于错流构造中的渗余物口 (345)。

[0068] 如本领域普通技术人员将理解的, 图11和图12分离装置是可以结合任何前述复杂架构材料的分离装置类型的实例, 因此这些实例不旨在是限制性的。例如, 其他分离装置结构可以包含用于预期应用的具有柱状、圆柱形、椭圆形、矩形、三角形和其他形状的复杂架构材料。

[0069] 实施例7: [0038]中的实施方案的实例

[0070] 均孔材料包含含有不同单元的单个单元 (-OH) 共价键合至一个链末端的BCP, 如 [0038]中所述。均孔材料包含聚(异戊二烯-b-苯乙烯-b-4-乙烯基吡啶)-OH, 82kg/mol, 28.6重量%聚(异戊二烯), 50.3%聚(苯乙烯), 21.1%聚(4-乙烯基吡啶), 以及在末端的单个-OH单元, PDI=1.14。将聚合物以15重量%溶解在7:3 1,4-二噁烷:丙酮中。分配溶液, 蒸发100秒, 然后投入水非溶剂浴中。均孔材料的SEM图像示于图13中。

[0071] 图1-12中标识的特征的表:

- 10 包含与主链相同组成的分支的嵌段架构
- 20 包含与主链不同组成的分支的嵌段架构
- 30 在分支位点处包含含有与主链相同的组成的多个分支的嵌段架构
- 40 在分支位点处具有包含与主链相同和不同的组成的多个分支的嵌段架构
- 50 在分支位点处具有含有与主链不同的组成的多个分支的嵌段架构
- 60 具有跨越嵌段的梯度组成/结构变化的嵌段架构
- 70 包含不同组成/结构的短低聚物的嵌段架构
- 80 包含不同组成/结构的两个短的相邻低聚物的嵌段架构
- 90 包含不同组成/结构的两个短的不相邻低聚物的嵌段架构
- 100 包含一个嵌段的环架构的三嵌段共聚物架构
- 110 包含所有三个嵌段的环架构的三嵌段共聚物架构
- 120 包含所有三个嵌段的环架构和含有具有与主链不同的组成的分支的一个嵌段中的支化架构的三嵌段共聚物架构
- 130 超支化星形三嵌段共聚物架构, 其中每个臂均具有树枝状的多个后续分支
- 140 星形三嵌段共聚物架构, 其中每个臂均包含从多官能引发剂核生长的三个不同的线性嵌段
- 150 包含支化嵌段的三嵌段共聚物架构, 其中分支具有与主链不同的组成
- 160 包含支化嵌段的三嵌段共聚物架构, 其中所有分支均从中间嵌段的末端开始
- 170 包含两个相同组成的支化末端嵌段的四嵌段共聚物架构, 其中所有分支从另外两个嵌段的末端开始
- 180 包含交联嵌段的三嵌段共聚物架构
- 200 在两个嵌段之间包含彼此相邻的两个不同的小低聚物连接基团的二嵌段共聚物架构

- 210 在两个嵌段之间包含彼此相邻的两个不同的小低聚物连接基团的三嵌段共聚物架构
- 220 在聚合物结构的一端包含小的低聚物的三嵌段共聚物架构
- 230 在聚合物结构的任一端包含两种相同组成的小低聚物的三嵌段共聚物架构
- 240 在聚合物结构的任一端包含两种小的不同低聚物的三嵌段共聚物架构
- 250 包含两个支化嵌段的三嵌段共聚物架构, 其中一个嵌段的所有分支均从中间嵌段的末端开始, 并且相邻嵌段包含与主链不同的组成的分支
- 260 第一聚合物嵌段, 聚(异戊二烯)
- 270 从多官能引发剂生长的八臂星形聚(异戊二烯)聚合物的结构
- 280 从多官能引发剂生长的八臂星形聚(异戊二烯)-嵌段-聚(苯乙烯)二嵌段共聚物的结构
- 300 添加第二单体(苯乙烯)用于第二嵌段聚合
- 305 第二聚合物嵌段, 聚(苯乙烯)
- 310 添加第三单体(4-乙烯基吡啶)用于第二嵌段聚合
- 320 第三聚合物嵌段, 聚(4-乙烯基吡啶)
- 330 从多官能引发剂生长的八臂星形聚(异戊二烯-b-苯乙烯-b-4-乙烯基吡啶)三嵌段共聚物的结构
- 335 分离装置
- 335' 具有传感器的分离装置
- 340 装置入口
- 345 任选的装置渗余物口
- 350 包含至少一种含有复杂架构的BCP的均孔材料
- 360 装置出口
- 370 用于检测目标分析物的传感器例如电极。

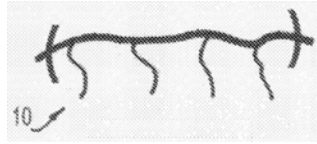


图1a

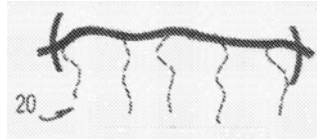


图1b

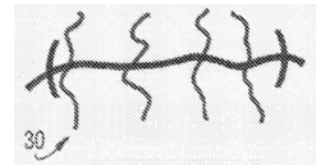


图1c

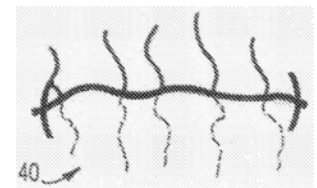


图1d

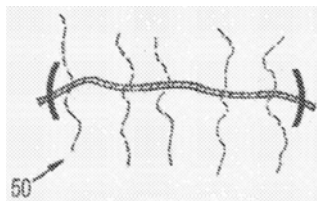


图1e

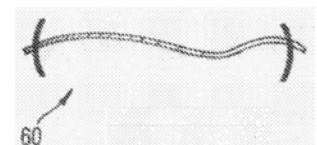


图1f

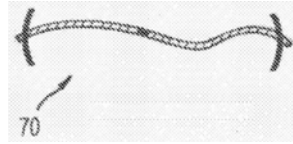


图1g

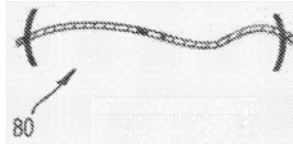


图1h

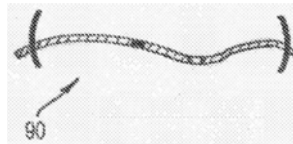


图1i

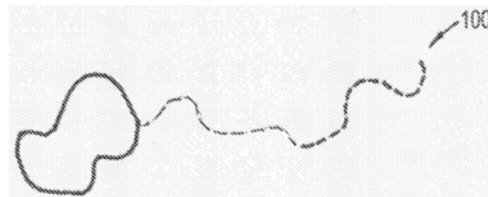


图2a

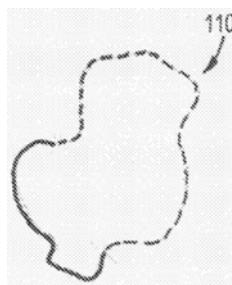


图2b

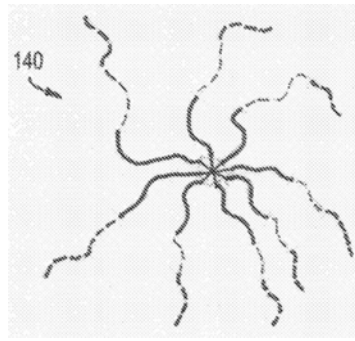


图2c

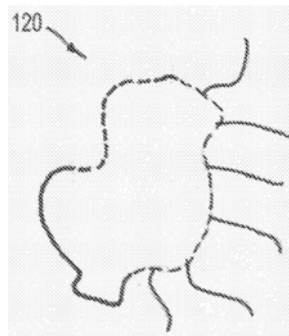


图2d

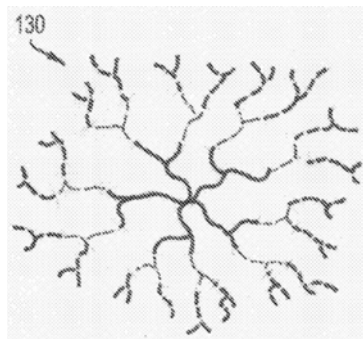


图2e



图3a



图3b

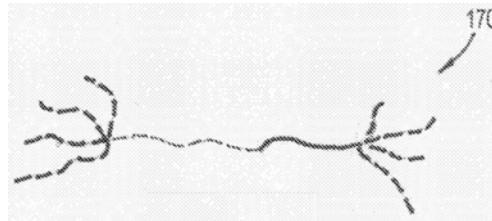


图3c

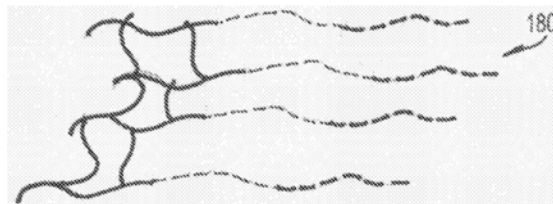


图3d



图4a

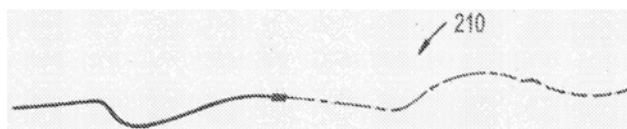


图4b



图4c



图4d



图4e

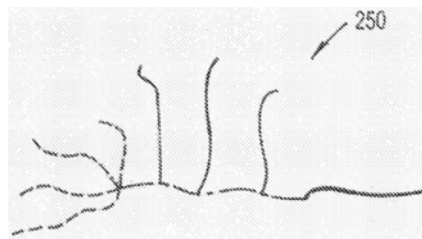
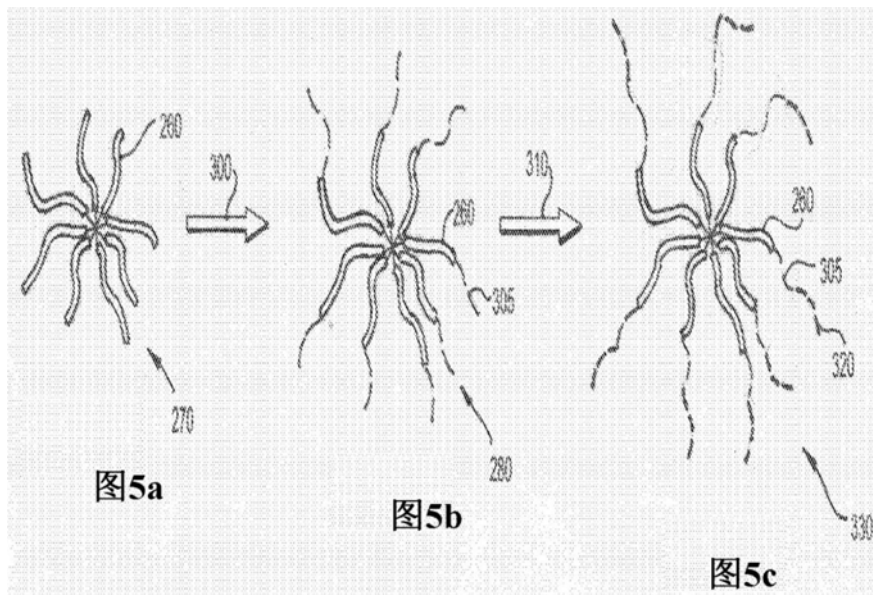


图4f



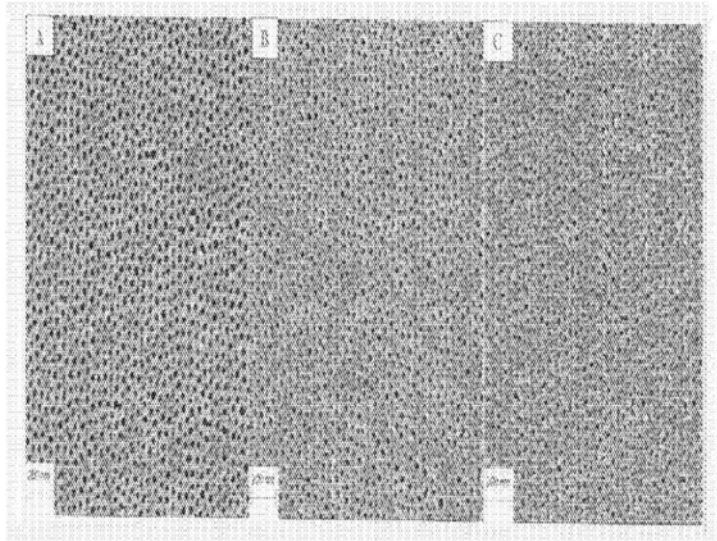


图6

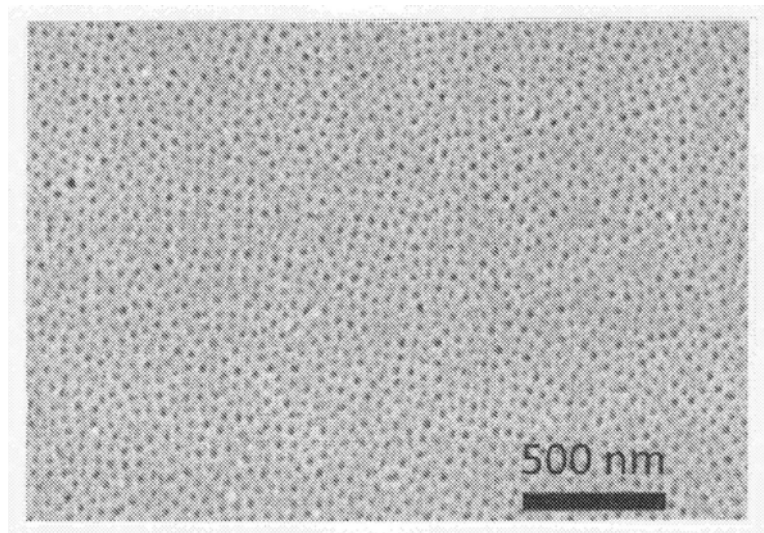


图7

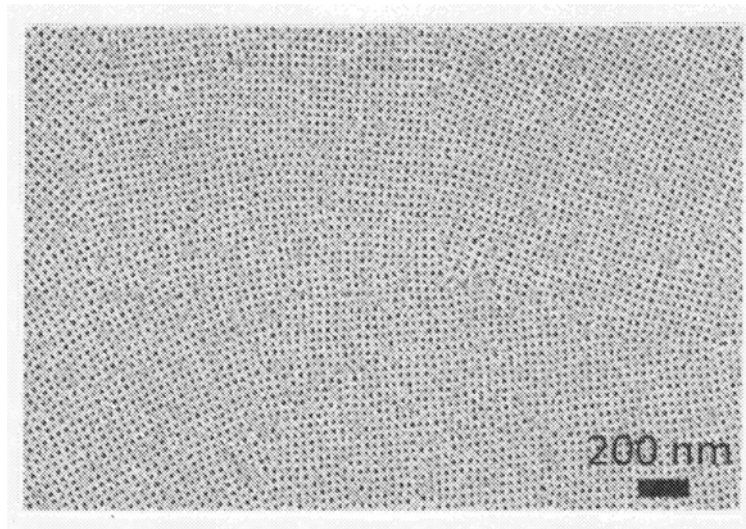


图8

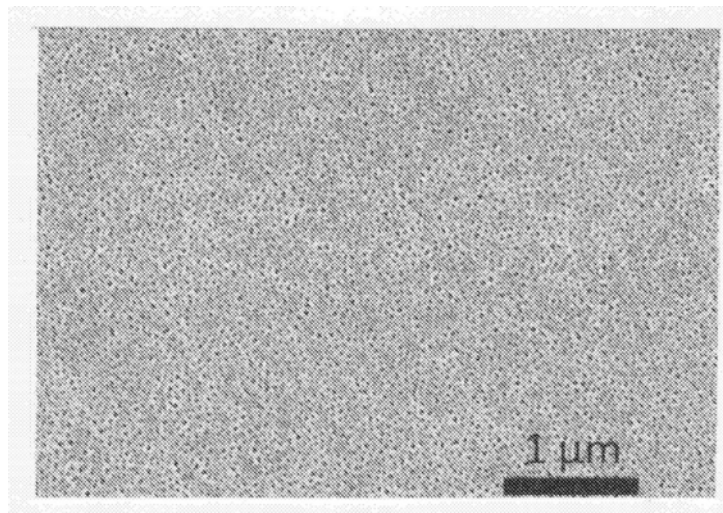


图9

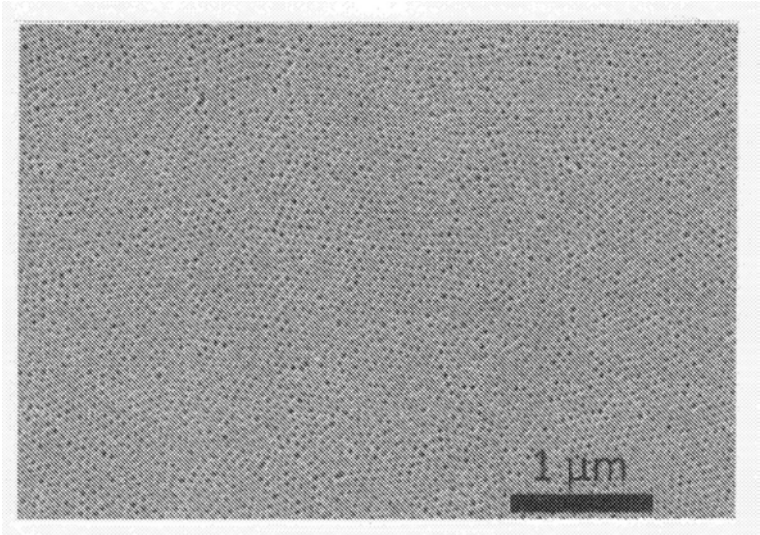


图10

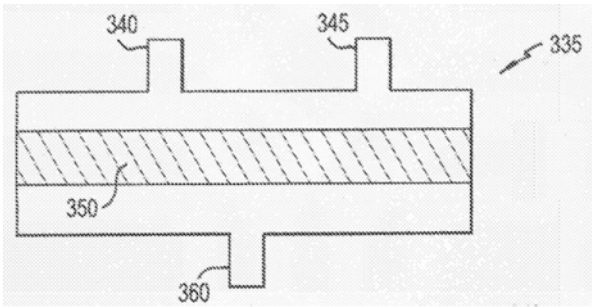


图11

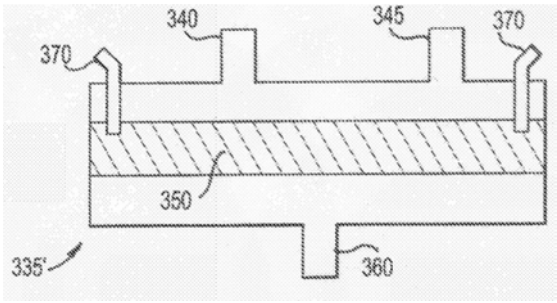


图12

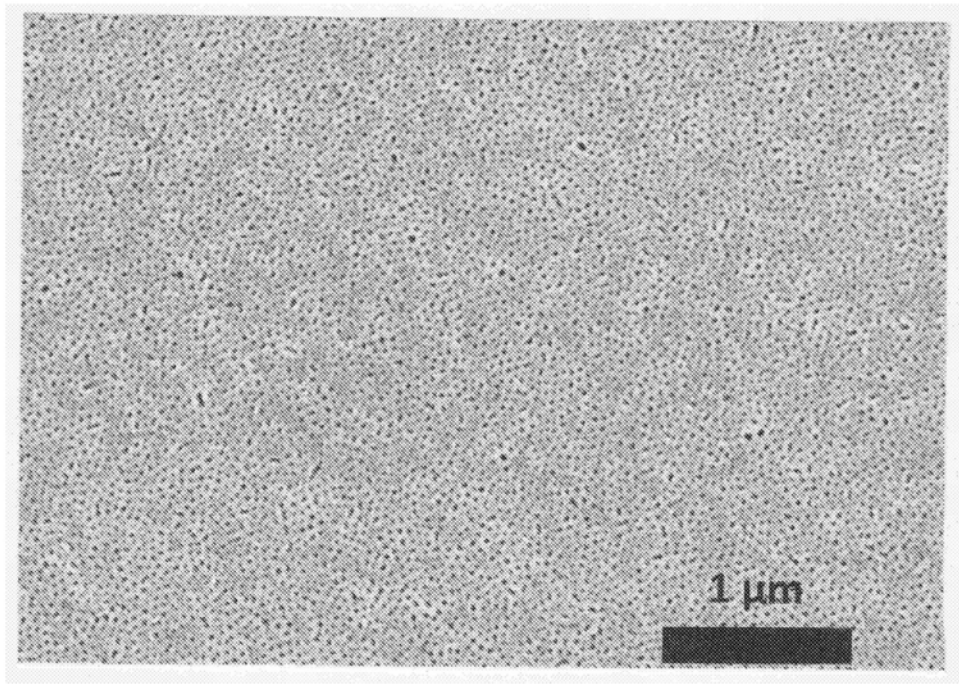


图13