

叶立德同源聚合与热/光诱导退化碘转移聚合相结合 制备含氟功能化聚烯烃嵌段共聚物

许芳^{1,2}, 王合营^{1,2}, 崔崑¹, 黄晋¹, 赵巧玲¹, 姜涛^{2*}, 马志^{1*}

(1. 中国科学院上海有机化学研究所, 中国科学院有机功能分子合成与自组装化学重点实验室, 上海 200032; 2. 天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457)

摘要:首先利用叶立德同源聚合及后功能化反应合成得到新型 α -碘, ω -双烯丙基遥爪型聚烯烃大分子引发剂(BA-PM-I), 然后在十羰基二锰 $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ 存在下, 通过热/光诱导退化碘转移聚合制备得到结构可控的含氟功能化聚烯烃嵌段共聚物—聚亚甲基-*b*-聚五氟苯乙烯(BA-PM₁-*b*-P(PFSt)) ($M_{n, \text{NMR}} = 10500$ 和 14600 g/mol , 氟含量为 13.5% 和 20.8%, wt) 和聚亚甲基-*b*-聚(苯乙烯-*co*-五氟苯乙烯) [BA-PM₂-*b*-P(St-*co*-PFSt)] ($M_{n, \text{GPC}} = 5200 \sim 7130 \text{ g/mol}$, 氟含量为 1.8% ~ 5.4%, wt), 利用核磁共振氢谱和氟谱、凝胶渗透色谱和元素分析等表征并确证了聚合物的分子结构。另外, 对静态呼吸图法制备聚亚甲基-*b*-聚(苯乙烯-*co*-五氟苯乙烯)多孔薄膜进行了初步研究。结果表明: 在 25℃, 95% 相对湿度以及不同聚合物浓度(1, 5 和 10 mg/mL)条件下, 获得平均孔径在 5.0 ~ 1.5 μm 的多孔薄膜。

关键词:叶立德同源聚合; 碘端基聚烯烃大分子引发剂; 热/光诱导退化碘转移聚合; 含氟嵌段聚合物; 多孔薄膜

含氟聚合物以其优异的热稳定性、低表面能、拒油拒水、耐物化处理等优点, 在纺织、包装、涂料等领域引起了广泛的关注^[1~5]。此外, 含氟聚合物薄膜还具有优异的性能, 如低损耗光波导和低介电常数等^[6,7]。然而, 含氟单体的均聚物由于在普通溶剂中的溶解性较差, 缺少供固化和交联的极性基团, 其应用受到了很大限制。因此, 众多含氟共聚物被设计合成出来, 以提高其溶解性、表面改性和耐化学性。与其它在加压条件下聚合的含氟烯烃相比, 五氟苯乙烯(PFSt)可以在较温和的条件下聚合^[8], 因此可以获得含聚五氟苯乙烯(PPFSt)链段的共聚物, 使其具有低表面能、高化学稳定性、热稳定性和紫外稳定性、良好的导电性和高的耐腐蚀性^[9~13]。嵌段共聚物包含两个或多个具有不同性质的聚合物链段, 具有自组装和微观相分离等优异性能^[14,15], 在学术界和工业界都有潜在的应用前景^[16]。

聚烯烃是一种成本效益高、性能好的材料, 广泛应用于各种商品。近年来, 学术界一直在努力克服其相容性和黏附性差的特点, 积极开发各种拓扑链结构的新型功能化聚烯烃^[17~20]。D'Agosto 及其合作者^[21,22]报道了一种在多核亚烷基锌化合物上的催化链增长(CCG)反应获得高功能化聚乙烯的有效策略。而锌封端的遥爪聚合物作为进一步反应的前驱体, 可以转化为多种遥爪聚烯烃。Shea 及其合作者^[23~25]报道了由有机硼烷引发的硫叶立德同源聚合, 获得分子量可控、窄分子量分布和高功能化的遥爪聚甲基(链结构上类似于带有部分甲基侧链的聚乙烯)。Hadjichristidis 及其合作者^[26,27]使用不同结构的功能化硼烷引发剂获得了新型结构可控的功能化聚乙烯。同时, 他们采用阴离子聚合和同源聚合相结合的“一锅法”合成得到基于聚乙烯的两嵌段共聚物^[28]。然而, 据我们所知, 链结构中具有含氟聚合物链段的功能化聚烯烃嵌段共聚物的有关报道很少^[29], 因此如何构建具有两亲性的含氟功能化聚烯烃嵌段共聚物引起了我们的关注。

10. 14028/j. cnki. 1003-3726. 2021. 06. 010

收稿: 2020-10-20; 修回: 2021-02-18; 庆祝胡友良研究员 80 华诞专辑;

基金项目: 国家自然科学基金项目(21374130, 21074146);

作者简介: 许芳(1991-), 女, 博士研究生, 主要研究领域为聚烯烃的功能化;

* 通讯联系人: 马志, E-mail: mazhi728@sioc. ac. cn.

近年来,用于设计合成多种类型含氟嵌段共聚物的方法主要有原子转移自由基聚合(ATRP)^[29,30]、可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合^[31~33]、碘转移聚合(ITP)^[34~36]、氮氧化物介导自由基聚合(NMP)^[37,38]、单电子转移活性自由基聚合(SET-LRP)^[39]和阴离子聚合^[2]等。在新型活性/可控聚合方法的探索及应用研究领域,Koumura及其合作者^[40,41]开发了在弱可见光下同时使用 $Mn_2(CO)_{10}$ 与烷基碘引发剂(R-I)进行的一种光响应控制/活性自由基聚合。在这种可见光诱导的退化碘转移过程中,由于R·自由基与I-Mn(CO)₅之间的可逆反应再生R-I和·Mn(CO)₅受Mn-I键的强度控制,因此可逆终止可以被忽略。该体系对共轭单体和非共轭单体的可控自由基聚合都是有效的。重要的是, $Mn_2(CO)_{10}$ 很容易进行金属-金属键的光化学和热均解反应,形成高反应性的金属中心自由基[·Mn(CO)₅],这有利于制备在相对较低温度下溶解性较差的聚合物。Ciftci及其合作者^[42]证实:将 $Mn_2(CO)_{10}$ 与碘端基聚乙烯大分子引发剂相结合,可以通过热诱导自由基聚合制备聚乙烯-*b*-聚甲基丙烯酸甲酯两嵌段共聚物和聚乙烯-*b*-聚甲基丙烯酸甲酯-*b*-聚苯乙烯三嵌段共聚物,且无明显的副反应。

本文通过叶立德同源聚合与后功能化反应相结合的策略,设计合成了两个不同分子量大小的 α -碘、 ω -双烯丙基遥爪型聚烯烃大分子引发剂(BA-PM₁-I和BA-PM₂-I),然后在 $Mn_2(CO)_{10}$ 存在下,进行了2,3,4,5,6-五氟苯乙烯(PFSt)和苯乙烯(St)的热/光诱导退化碘转移聚合(均聚和无规共聚)制备得到结构可控的含氟功能化聚烯烃嵌段共聚物—BA-PM₁-*b*-P(PFSt)和BA-PM₂-*b*-P(St-co-PFSt)。另外,对静态呼吸图法^[43]制备BA-PM₂-*b*-P(St-co-PFSt)₃多孔薄膜进行了初步研究。

1 实验部分

1.1 材料

所有涉及空气和/或湿敏化合物的操作均在充满氮气的干燥箱中进行,或使用 Schlenk 技术。甲苯(国药化学试剂有限公司,≥99.5%)经钠回流、氮气保护下蒸馏后使用。用甲苯溶解1,3,5-三烯丙基-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮(TAIC, Aldrich, 98%)在使用前用氮气脱气。氢氧化钠(天津北斗星公司,95%)在正己烷中搅拌6h,静置1h,然后用针抽出正己烷,再用新鲜的正己烷洗涤3次,在真空中干燥,并在氮气中储存。 $Mn_2(CO)_{10}$ (Aldrich, 99%)经升华纯化后,在冰箱中避光保存。苯乙烯(St,上海凌峰公司,≥99%)和2,3,4,5,6-五氟苯乙烯(PFSt, Alfa-Aesar, 98%)经氯化钙干燥,减压蒸馏,通过中性氧化铝柱除去稳定剂,使用前用氮气脱气。三甲基碘化亚砷(Acros, 98%)、苄基三丁基氯化铵(TCI, >98%)、二氯甲烷(国药化学试剂有限公司, ≥99.5%)、Celite-545(Acros)、酚酞(Acros, 98.5%)、儿茶酚硼烷(Aldrich, 1.0M的THF溶液)、碘(国药化学试剂有限公司, >99.8%)和甲醇等试剂和药品均直接使用。二甲基硫氧盐甲基叶立德(3.06mol/L)按照文献^[44]中所述的类似步骤,由三甲基碘化亚砷、苄基三丁基氯化铵以及经氢化钠质子化的三甲基氯化亚砷进行离子交换反应得到,其浓度可通过水淬灭试样,以酚酞为显色剂,用标准盐酸溶液滴定的方法获得。

1.2 α -碘、 ω -双烯丙基遥爪型聚烯烃大分子引发剂(BA-PM-I)的合成

在氮气保护下,向一个装有磁力搅拌子、干燥的50mL Schlenk 烧瓶中加入1.5mmol TAIC,在液氮中冷冻干燥3次,接着加入干燥的甲苯(20mL),将溶液冷却至0℃,边搅拌边滴加儿茶酚硼烷溶液(1mmol),然后升温至100℃反应2h。利用注射器将恢复至室温的上述反应混合物缓慢地滴加到装有二甲基硫氧盐甲基叶立德溶液(379.2mmol或100mmol,预先合成)的反应瓶中,搅拌5min,然后将反应瓶置于油浴中缓慢升温至80℃反应40min(抽取少量反应液至玻璃瓶中,加入酚酞溶液,若没有变红的现象,说明反应完全)。将反应体系冷却至10℃,添加经干燥氮气鼓泡处理的碘(4mmol)的甲苯溶液,再缓慢滴加适量饱和的NaOH甲醇溶液,在10℃下避光反应3h。反应结束后,将反应液倾入大量甲醇中,聚合物沉淀经过滤、甲醇多次洗涤后,在30℃的真空干燥箱中干燥24h,最终得到BA-PM₁-I和BA-PM₂-I。BA-PM₁-I($M_n = 5520g/mol$, PDI = 1.04)的分析和表征见前述报道^[44],BA-PM₂-I($M_n = 1460g/mol$,

PDI=1.04)。

1.3 BA-PM₁-*b*-P(PFSt)嵌段共聚物的合成

将洁净干燥、装有磁力搅拌子的 50mL Schlenk 瓶进行脱气和充氮气处理 3 次,在氮气保护下加入前述合成的 BA-PM₁-I(0.036mmol)和 Mn₂(CO)₁₀(0.3mmol),用注射器加入 8mL 干燥的甲苯,加热搅拌使聚合物完全溶解,待温度升至 90℃,缓慢滴加 1.5mL(0.92mmol)五氟苯乙烯,控制反应时间分别为 3h 和 5h。反应结束后使用液氮淬灭反应,向反应瓶中加入 5mL 甲苯稀释反应液并将其倾入大量冰甲醇中沉淀出聚合物,经抽滤、甲醇洗涤后在 35℃ 真空干燥箱中干燥 24h,分别得到 BA-PM₁-*b*-P(PFSt)₁ 和 BA-PM₁-*b*-P(PFSt)₂ 白色固体聚合物。BA-PM₁-*b*-P(PFSt)₁: ¹H NMR[400MHz, 氘代苯/四氯乙烯(1:2, 体积比), 80℃], *d*: 5.69~5.85(m, H^b), 4.97~5.24(m, H^a), 4.32(d, H^c), 3.75(t, H^d), 2.25~2.95(m, H^e), 1.67~2.23(m, H^f), 0.91~1.64(m, H^e)ppm。¹⁹F-NMR[氘代苯/四氯乙烯(1:2, 体积比), 80℃], *d*: -144, -154, -161ppm。

1.4 BA-PM₂-*b*-P(St-co-PFSt)嵌段共聚物的合成

将洁净干燥、装有磁力搅拌子的 50mL Schlenk 瓶进行脱气和充氮气处理 3 次,在氮气保护下加入前述合成的 BA-PM₂-I(0.1mmol)和 Mn₂(CO)₁₀(0.2mmol),用注射器加入 8mL 干燥的甲苯,加热使聚合物完全溶解,待温度稳定在 50℃后,用注射器将 0.5mL 苯乙烯与五氟苯乙烯的混合溶液(摩尔比 5:1)加入反应瓶中,在蓝色 LED 光持续照射下反应 5h。反应结束后使用液氮淬灭反应,向反应瓶中加入 5mL 甲苯稀释反应液并将其倾入大量冰甲醇中沉淀出聚合物,经抽滤、甲醇洗涤后在 35℃ 真空干燥箱中干燥 24h,BA-PM₂-*b*-P(St-co-PFSt)₁。相同的实验操作条件下,改变混合单体的量为 1、2 和 3mL 进行聚合反应,得到不同分子量的聚合物 BA-PM₂-*b*-P(St-co-PFSt)₂, BA-PM₂-*b*-P(St-co-PFSt)₃ 和 BA-PM₂-*b*-P(St-co-PFSt)₄。BA-PM₂-*b*-P(St-co-PFSt)₃: ¹H-NMR[400MHz, 氘代苯/四氯乙烯(1:2, 体积比), 80℃], *d*: 6.23~7.10(m, Hⁱ), 5.76(m, H^b), 4.96~5.26(m, H^a), 4.30(d, H^c), 3.75(t, H^d), 1.33~2.80(m, H^{f,g,h,i}), 0.95~1.33(m, H^e)ppm。¹⁹F-NMR[氘代苯/四氯乙烯(1:2, 体积比), 80℃], *d*: -142, -159, -163ppm。

1.5 BA-PM₂-*b*-P(St-co-PFSt)嵌段共聚物多孔薄膜的制备

实验前首先将 1cm² 左右大小的干净载玻片用丙酮、蒸馏水和乙醇分别在超声波清洗器里超声 3 次,然后用蒸馏水、乙醇清洗干净,放入红外干燥器中烘干备用。

在一只洁净的广口瓶中加入适量的蒸馏水,并放入一个柱形台(上台面高出水面),将上述处理好的载玻片置于其上,盖上瓶盖,在 25℃下放置 30min(广口瓶中相对湿度 R. H. =95%)。打开瓶盖,用注射器取一定体积的 BA-PM₂-*b*-P(St-co-PFSt)₃ 的 CH₂Cl₂ 溶液(浓度分别为 1、5、10 和 25mg/mL)滴在广口瓶中的载玻片上,并迅速盖上瓶盖。待载玻片上的液体挥发后形成聚合物薄膜,取出载玻片并在室温下干燥,然后利用扫描电子显微镜观察聚合物薄膜的表面形貌。

1.6 主要仪器设备与表征方法

蓝色 LED 光源(发光二极管,深圳腾翼,220V,40W)。以代邻二氯苯或氘代苯/四氯乙烯(1:2, 体积比)为溶剂,用 Bruke AV400 型谱仪(400MHz)在 80℃下获得聚合物的¹H-NMR 和¹⁹F-NMR 谱。利用瑞士万通公司的 Titrand905 电位滴定仪测定聚合物样品中的氟含量。碘端基聚烯烃大分子引发剂的相对分子量及其分布的测试使用配有不同 Styragel 色谱柱(HT3, HT4, HT5)和 Waters 2410 示差折射检测器的 Waters 公司生产的 Alliance GPC 2000 高温凝胶渗透色谱(HT-GPC),测试温度为 130℃,流动相为 1,2,4-三氯苯,流速设定为 0.92mL/min,选用线性聚乙烯为标样。含氟功能化聚烯烃嵌段共聚物的分子量(M_n)及其分布 PDI(=M_w/M_n)通过凝胶渗透色谱法(GPC)(配有 Waters 1515 等度高效液相色谱泵、Waters 2414 折率检测器和 Waters Styragel 柱(HR3, HR4 和 HR5, 7.8mm×300mm),在 35℃, THF 为流动相以及 1.0mL/min 流速条件下进行测定。在 Nicolet AVATAR-360 FT-IR 分光光度计上记录聚合物的 FT-IR 光谱,分辨率为 4cm⁻¹。用扫描电子显微镜(SEM, JEOL, JSM 6390LV,

10kV)观察嵌段共聚物多孔膜的形貌。

2 结果与讨论

2.1 α -碘, ω -双烯丙基遥爪型聚烯烃大分子引发剂(BA-PM-I)的合成

本课题组多年开展新型功能化聚烯烃共聚物的设计合成研究,近年来一种新型的活性自由基聚合方法—热/光诱导碘转移聚合^[40~42]引起我们的关注。该体系中碘引发剂(R-I)为小分子化合物,或者通过乙烯配位聚合与后功能化反应相结合制备得到的碘端基聚乙烯(PE-I,端基功能化率=90%, $M_n=935\text{g/mol}$, $\text{PDI}=1.23$)^[42]。此外,D'Agosto及其合作者所报道的碘端基遥爪型聚乙烯^[21,22]同样能够应用于该活性聚合体系以构建各种拓扑结构的功能化聚烯烃共聚物。利用乙烯配位聚合与后功能化反应相结合的方法制备得到的碘端基聚烯烃,虽然其端基功能化率可达90%~96%,但存在分子量相对较低(约1500g/mol)这一不足之处,这将不利于调节聚烯烃的链段长度,以及聚烯烃与其它功能化聚合物链段的摩尔比。相比而言,Shea及合作者^[23~25]利用硫叶立德同源聚合法合成的窄分子量分布($\text{PDI}=1.02\sim 1.10$)的遥爪型聚烯烃,不仅能够很宽的分子量范围内得到调控($M_n=500\sim 1.7\times 10^4\text{g/mol}$),而且可以以接近100%的功能化率键接种类多样的链端功能基团。

在开展有关硫叶立德同源聚合的应用研究中,我们发现在同源聚合结束并进行后功能化反应时,如果加入碘单质/NaOH(甲醇溶液),则可以实现碘封端(功能化率95%~100%),获得主链末端碘代的聚烯烃^[44,45]。

因此,本工作首先以基于儿茶酚硼烷的新型有机硼烷引发硫叶立德的同源聚合,然后通过后功能化反应成功地合成了两种不同分子量、窄分子量分布的 α -碘, ω -双烯丙基遥爪型聚烯烃大分子引发剂BA-PM-I(参考文献[44,45]类似方法合成,合成路线见图1)。

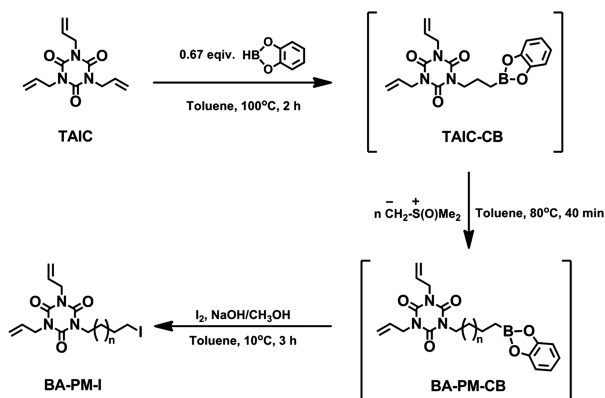


图1 α -碘, ω -双烯丙基遥爪型聚烯烃大分子引发剂的合成

Figure 1 Synthesis of α -iodo, ω -biallyl-polyolefin macroinitiator BA-PM-I

过量的TAIC与儿茶酚硼烷进行硼氢化反应生成新型硼烷中间产物(TAIC-CB),恢复到室温后,原位加入二甲基硫氧盐甲基叶立德进行同源聚合,以获得一端为两个烯丙基,一端为儿茶酚硼烷基,主链为聚亚甲基的遥爪型聚烯烃(TAIC-PM-CB)。随后,将反应体系缓慢降温至10°C,在氮气保护下加入过量的碘单质甲苯溶液,缓慢滴加适量的NaOH甲醇溶液,避光反应3h。经后处理最终得到两种不同分子量、窄分子量分布、端基功能化率近100%的 α -碘, ω -双烯丙基遥爪型聚烯烃大分子引发剂,BA-PM₁-I($M_n=5520\text{g/mol}$, $\text{PDI}=1.04$,其分子链结构分析与表征详见前文报道^[44])和BA-PM₂-I($M_n=1460\text{g/mol}$, $\text{PDI}=1.04$),并在随后的含氟功能化聚烯烃嵌段共聚物的合成中作为大分子引发剂使用。

2.2 含氟功能化聚烯烃嵌段共聚物的合成与表征

以上述所得 α -碘, ω -双烯丙基遥爪型聚烯烃(BA-PM-I)作为大分子引发剂,在 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 存在下,

分别利用热和光诱导退化碘转移聚合法合成了两类含氟功能化聚烯烃嵌段共聚物(BA-PM-*b*-P(PFSt)和 BA-PM-*b*-P(St-*co*-PFSt))(合成路线见图 2)。表 1 给出了这些聚合物的聚合条件和分析表征数据。

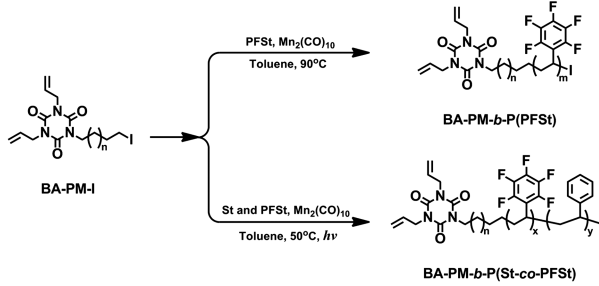


图 2 含氟功能化聚烯烃嵌段共聚物的合成

Figure 2 Syntheses of fluorine-containing functionalized polyolefin block copolymers

表 1 利用热/光诱导退化碘转移聚合法合成含氟功能化聚烯烃嵌段共聚物及其表征

Table 1 Synthesis and characterization of fluorinated block copolymers via thermally/light induced degenerative iodine transfer polymerization

Run	Time (h)	$V_{(monomer)}^{①}$ (mL)	Conv. ^② (%)	$M_n, NMR^{③}$ (g/mol)	M_n, GPC (g/mol)	PDI ^④	Fluorine content (% , wt)
BA-PM ₁ -I	—	—	—	6700	5520	1.04	—
BA-PM ₁ - <i>b</i> -P(PFSt) ₁	3	1.4	17.6	10500	—	—	13.5
BA-PM ₁ - <i>b</i> -P(PFSt) ₂	5	0.7	38.6	14600	—	—	20.8
BA-PM ₂ -I	—	—	—	—	1460	1.04	—
BA-PM ₂ - <i>b</i> -P(St- <i>co</i> -PFSt) ₁	5	0.5	~100	—	5200	1.28	1.8
BA-PM ₂ - <i>b</i> -P(St- <i>co</i> -PFSt) ₂	5	1.0	58.4	—	5720	1.34	2.9
BA-PM ₂ - <i>b</i> -P(St- <i>co</i> -PFSt) ₃	5	2.0	34.3	—	6460	1.46	5.0
BA-PM ₂ - <i>b</i> -P(St- <i>co</i> -PFSt) ₄	5	3.0	25.9	—	7130	1.30	5.4

① Total volume of St and PFSt, $n_{St} : n_{PFSt} = 5 : 1$; ② Determined gravimetrically; ③ Calculated from ¹H NMR spectra, $M_n = M_n(BA-PM-I) + [I/(Id/2)] \times FW(PFSt)$ (I : integration areas of peak d and g; FW : formula weight); ④ Polydispersity index.

Ciftci 及其合作者^[42]首先尝试聚乙烯基碘大分子引发剂(PE-I, $M_n, GPC = 935g/mol$, $PDI = 1.23$)与 $Mn_2(CO)_{10}$ 体系在室温下进行甲基丙烯酸甲酯(MMA)的光诱导退化碘转移聚合,但遗憾的是由于 PE-I 在室温下二甲苯中的溶解性很差,未能获得目标嵌段共聚物。因此他们改用在 80℃ 下进行热诱导退化碘转移聚合,保障了 PE-I 在聚合体系中的良好溶解性,最终成功合成得到 PE-*b*-PMMA 和 PE-*b*-PMMA-*b*-PS 嵌段共聚物。鉴于本工作中 BA-PM₁-I ($M_n, GPC = 5520g/mol$, $PDI = 1.04$) 在较低温度下(例如室温或 40℃)在甲苯中的溶解性不良,因此未直接进行光诱导的退化碘转移聚合,而在 90℃ 下,利用热诱导退化碘转移聚合法合成得到两个含氟功能化聚烯烃嵌段共聚物[BA-PM-*b*-P(PFSt)],其分子量分别为 $M_n, NMR = 10500$ 和 $14600g/mol$,其氟质量分数分别为 13.5% 和 20.8%(见表 1)。

室温下,BA-PM-*b*-P(PFSt)共聚物在常见有机溶剂(如 THF、CS₂、CH₂Cl₂、CHCl₃ 等)中的溶解性较差,因此选择氧代苯/四氯乙烯(1 : 2, 体积比)在高温充分溶解后在 80℃ 进行核磁共振氢谱[见图 3(a)]和氟谱[见图 4(a)]的表征。图 3(a)中,峰 a ($d = 4.97 \sim 5.24ppm$)和峰 b ($d = 5.69 \sim 5.85ppm$)分别归属于 TAIC 结构片段上 $CH_2 = CH-$ 基团上的氢质子化学位移信号,峰 c ($d = 4.32ppm$)为烯丙基($CH_2 = CH-CH_2-$)中亚甲基氢质子的化学位移,在 $d = 3.75ppm$ 处出现的峰 d 为位于 N 原子与亚甲基之间的亚甲基($>N-CH_2-CH_2-$)的氢质子化学位移信号;峰 g 和峰 f 归属于聚合物主链中 PFSt 重复单

元中亚甲基和次甲基的氢质子的化学位移信号;而位于 $d=0.85\sim 1.64\text{ppm}$ 的峰证明了 $-(\text{CH}_2)_n-$ 重复单元及部分甲基侧链的存在。值得指出的是,在 $d=3.10\text{ppm}$ 附近没有出现 BA-PM₁-I 中 $-\text{CH}_2-\text{I}$ 的典型化学位移峰。核磁共振氢谱图 4(a) 中 $d=-144\text{ppm}$, $d=-154\text{ppm}$ 和 $d=-161\text{ppm}$ 三处峰的峰面积比接近于 2:1:2, 分别归属于 PFSt 重复单元中芳环的间位(2)、对位(3)和邻位(1)上的氟原子的化学位移信号。以上分析结果说明:BA-PM₁-I/ $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ /PFSt 体系的热诱导退化碘转移聚合成功地获得目标嵌段共聚物(BA-PM-*b*-P(PFSt))。

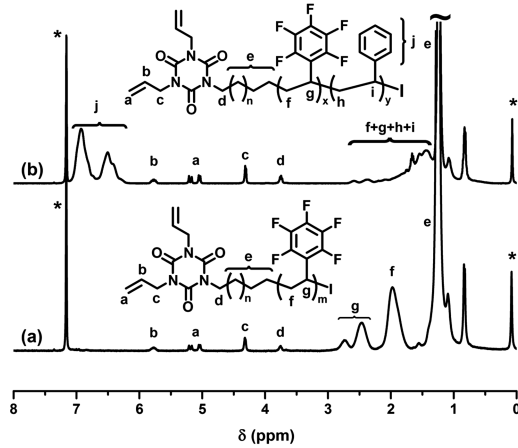


图 3 BA-PM₁-*b*-P(PFSt)₁ (a) 和 BA-PM₂-*b*-P(St-*co*-PFSt)₃ (b) 的核磁共振氢谱
Figure 3 ¹H NMR spectra of BA-PM₁-*b*-P(PFSt)₁ (a) and BA-PM₂-*b*-P(St-*co*-PFSt)₃ (b)

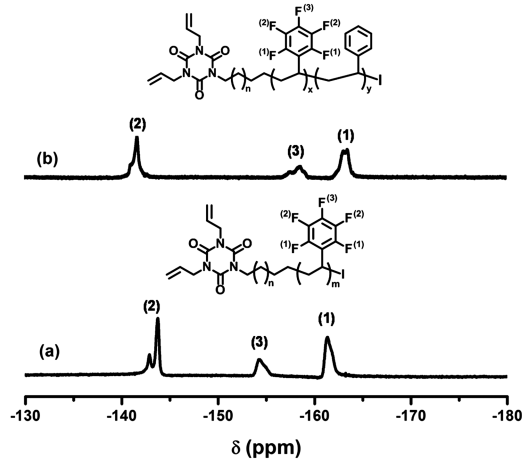


图 4 BA-PM₁-*b*-P(PFSt)₁ (a) 和 BA-PM₂-*b*-P(St-*co*-PFSt)₃ (b) 的核磁共振氟谱
Figure 4 ¹⁹F-NMR spectra of BA-PM₁-*b*-P(PFSt)₁ (a) and BA-PM₂-*b*-P(St-*co*-PFSt)₃ (b)

由于 BA-PM-*b*-P(PFSt) 共聚物在常见有机溶剂中的室温溶解性差,不利于后续多孔薄膜的制备研究及应用,因此在上述聚合体系中引入苯乙烯作为第二单体,进行苯乙烯与五氟苯乙烯的无规共聚,以达到提高嵌段共聚物室温溶解性的目的。同时,使用分子量相对低、在 50℃ 甲苯中即有良好溶解性的 BA-PM₂-I ($M_{n,\text{GPC}}=1460\text{g/mol}$, $\text{PDI}=1.04$),与 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 相结合,在 50℃ 甲苯中进行光诱导退化碘转移聚合。通过聚合实验获得了 $M_{n,\text{GPC}}=5520\sim 7130\text{g/mol}$, $\text{PDI}=1.28\sim 1.46$ 以及氟质量含量为 1.8%~5.4% 的 4 个 BA-PM-*b*-P(St-*co*-PFSt) 含氟功能化聚烯烃嵌段共聚物(见表 1)。与预期结果一致,BA-PM-*b*-P(St-*co*-PFSt) 在室温下在 THF、 CH_2Cl_2 和 CHCl_3 中呈现出良好的溶解性。

图 3(b) 的核磁共振氢谱中,峰 a ($d=4.96\sim 5.26\text{ppm}$) 和峰 b ($d=5.76\text{ppm}$) 分别归属于 TAIC 结

构片段上 $\text{CH}_2=\text{CH}$ -基团上的氢质子化学位移信号,峰 c($d=4.30\text{ppm}$)为烯丙基($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$)中亚甲基氢质子的化学位移,在 $d=3.75\text{ppm}$ 处出现的峰 d 为位于 N 原子与亚甲基之间的亚甲基($>\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$)的氢质子化学位移信号;峰 g 和峰 f 归属于聚合物主链中 PFSt 重复单元中亚甲基和次甲基的氢质子化学位移信号,与 St 单元的氢质子化学位移峰 j、峰 h 和峰 i 相比,其积分面积显著降低,这意味着 PFSt 单元在主链中的组分占比较低,上述共聚物中氟含量数据也佐证了这一点。 $d=0.85\sim 1.64\text{ppm}$ 的峰证明了一 $(\text{CH}_2)_n$ -重复单元及部分甲基侧链的存在。在 $d=3.10\text{ppm}$ 附近没有出现 BA-PM-I 中 $-\text{CH}_2-\text{I}$ 的典型化学位移峰。核磁共振氟谱图 4(b)中 $d=-142\text{ppm}$, $d=-159\text{ppm}$ 和 $d=-163\text{ppm}$ 三处峰的峰面积比接近于 2:1:2,分别归属于 PFSt 重复单元中芳环的间位(2)、对位(3)和邻位(1)上的氟原子的化学位移信号。与 BA-PM₁-b-P(PFSt)的核磁共振氟谱[图 4(a)]相比,相应氟原子的化学位移稍有改变,可能是由于在两种不同链结构和化学组成的共聚物分子链中氟原子所处的化学环境存在差异造成的。以上分析结果说明:BA-PM₂-I/Mn₂(CO)₁₀/(St+PFSt)体系在较低温度(50℃)可以成功实现光诱导退化碘转移聚合,最终获得目标嵌段共聚物(BA-PM₂-b-P(St-co-PFSt))。

2.3 嵌段共聚物多孔薄膜的制备及形貌表征

在聚合物自组装方法中,呼吸图法(Breath-Figure,简称 BF)^[46]不仅操作简单,而且成本低、效率高,可以制备大面积的高度有序的蜂窝状多孔膜,已被应用于制备各种具有精确图案的多孔膜以满足不同应用的需要^[46~48]。其主要原理如下:用低沸点溶剂溶解聚合物配制成溶液,将聚合物溶液滴在玻璃或其它材质的基底上。由于溶剂的迅速挥发,使得溶液表面温度降低,促使高湿度环境中的水蒸气冷凝到聚合物溶液的冷却表面上。随后,冷凝形成的小水液滴被表面张力捕获,并在溶液表面毛细力的作用下有序排列,聚合物则在水与有机溶剂的界面处沉析出来,待有机溶剂与水均挥发干后,便会形成有序多孔薄膜。在利用 BF 法制备多孔膜的过程中,聚合物的分子链结构和分子量、聚合物链端基团种类、溶剂类型、溶液浓度、环境温度和相对湿度(R. H.)、基底材料种类以及气体流速等因素均会对多孔膜的孔结构、孔形状及有序性等产生影响^[29,32,43,45~55]。本文中,我们选用的是 2009 年发展起来的一种新型 BF 自组装方法—静态呼吸图法^[43,48],即不利用外加气流吹扫聚合物溶液表面,而是让聚合物溶液在控温控湿的密闭空间内实现溶剂挥发→水气冷凝→水滴排列→聚合物沉析→溶剂和水完全挥发→有序多孔薄膜形成这一自组装全过程。

由于 BA-PM₁-b-P(PFSt)在 BF 法常用溶剂如 CS_2 、 CH_2Cl_2 和 CHCl_3 中的室温溶解性差,难以利用(静态)BF 法制备其多孔薄膜。然而,在降低 PM 链段分子量的同时,将苯乙烯单体单元引入聚合物分子链中后所得到的嵌段共聚物 BA-PM₂-b-P(St-co-PFSt)在 CH_2Cl_2 和 CHCl_3 中展示出良好的室温溶解性。因此,本文对其进行了初步的静态呼吸图法制备多孔薄膜研究。首先将 BA-PM₂-b-P(St-co-PFSt)₃ 配制成不同浓度的 CH_2Cl_2 溶液(1, 5 和 10mg/mL),然后利用静态 BF 法在 25℃、相对湿度 R. H. = 95%条件下分别制备多孔薄膜,并利用 SEM 对其表面形貌进行了表征。从图 5 可以看出,在 1mg/mL 的聚合物溶液表面不能形成有序排列的水滴(平均孔径大小为 5.0μm),最终薄膜呈现无序的网络状结构,存在明显的水滴之间融合的痕迹[图 5(a)];当聚合物浓度变为 5mg/mL 时,无序网络状结构依然存在,孔结构也不规则,但平均孔径大小减小为 2.5μm;继续提高聚合物浓度至 10mg/mL 时,虽然有聚合物开裂的现象(与薄膜的干燥处理过程有关),但出现了(静态)BF 法制备聚合物多孔薄膜过程中常见的圆形或椭圆形孔结构(平均孔径大小为 1.5μm)。上述初步实验结果表明,BA-PM₂-b-P(St-co-PFSt)系列聚合物有望通过静态 BF 法制备成为有序多孔薄膜,但需要进行更为系统深入的研究,对各种影响多孔薄膜有序结构的因素尤其是聚合物分子量、PM/P(St-co-PSt)长度比、溶剂种类、聚合物浓度以及环境温度等进行优化。此外,由于含有氟元素,该聚合物薄膜的憎水性能也值得研究。

3 结论

本工作将叶立德同源聚合及后功能化反应相结合制备了新型 α-碘,ω-双烯丙基遥爪型聚烯烃大分子

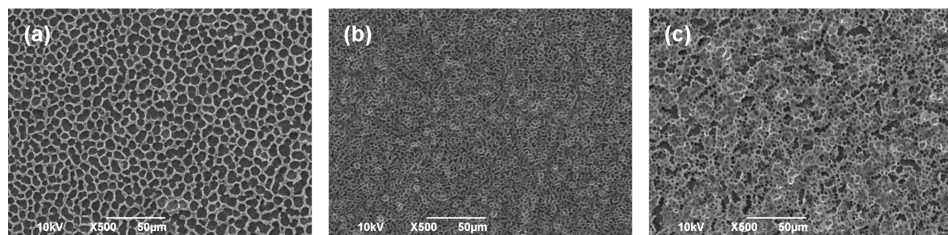


图 5 在 25℃、R. H. = 95%、溶剂为 CH₂Cl₂、不同聚合物浓度下制备的 BA-PM₂-b-P(St-co-PFSt)₃ 多孔薄膜的 SEM 图片: (a) 1mg/mL, (b) 5mg/mL 和 (c) 10mg/mL

Figure 5 SEM images of BA-PM₂-b-P(St-co-PFSt)₃ porous films fabricated at 25℃, R. H. = 95% with CH₂Cl₂ as solvent at different polymer concentration: (a) 1mg/mL, (b) 5mg/mL and (c) 10mg/mL.

引发剂(BA-PM-I),然后在十碳基二锰存在下,通过热/光诱导退碘转移聚合法成功制备了两种结构可控的含氟功能化聚烯烃嵌段共聚物—BA-PM₁-b-P(PFSt)和 BA-PM₂-b-P(St-co-PFSt)。对静态 BF 法制备 BA-PM₂-b-P(St-co-PFSt)₃ 多孔薄膜的初步研究表明该类含氟功能化聚烯烃嵌段共聚物有序多孔薄膜的制备及憎水性能研究值得深入开展。此外,聚合物主链链端的双烯丙基亦可作为交联基团或者进行功能基团转化,进一步构建多拓扑结构和功能的聚合物体系并得到相应的应用。

参考文献:

- [1] Ibrahim K A, Al-Muhtaseb A H, Seppälä J. *Polym Int*, 2009, 58(8): 927~932.
- [2] Xiong D A, Liu G J, Hong L Z, Duncan E J S. *Chem Mater*, 2011, 23(19): 4357~4366.
- [3] Lee S G, Ham D S, Lee D Y, Bong H, Cho K. *Langmuir*, 2013, 29(48): 15051~15057.
- [4] Zhang K Q, Li X H, Zhao Y H, Zhu K Y, Li Y C, Tao C, Yuan X Y. *Prog Org Coatings*, 2016, 93: 87~96.
- [5] Zhou J H, Chen X, Ma J Z. *Dyes Pigments*, 2017, 139: 102~109.
- [6] Roche V, Vacandio F, Bertin D, Massiani Y. *J Electroceram*, 2006, 16(1): 41~47.
- [7] Qu J, Luo X R, Wang Z G. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2016, 54(13): 1969~1977.
- [8] Bahl K, Swanson N, Pugh C, Jana S C. *Polymer*, 2014, 55(26): 6754~6763.
- [9] Paz~Pazos M, Pugh C. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2005, 43(20): 2874~2891.
- [10] Kruszewski K M, Gawalt E S. *Langmuir*, 2011, 27(13): 8120~8125.
- [11] Jankova K, Jannasch P, Hvilsted S. *J Mater Chem*, 2004, 14(19): 2902~2908.
- [12] Kerres J A. *Polym Rev*, 2015, 55(2): 273~306.
- [13] Atanasov V, Oleynikov A, Xia J B, Lyonnard S, Kerres J. *J Power Sources*, 2017, 343: 364~372.
- [14] Dong X H, Ni B, Huang M J, Hsu C H, Chen Z R, Lin Z W, Zhang W B, Shi A K, Cheng S Z D. *Macromolecules*, 2015, 48(19): 7172~7179.
- [15] Cordella D, Ouhib F, Aqil A, Defize T, Jérôme C, Serghei A, Drockenmuller E, Aissou K, Taton D, Detrembleur C. *ACS Macro Lett*, 2017, 6(2): 121~126.
- [16] Wang Y, Grayson S M. *Adv Drug Deliv Rev*, 2012, 64(9): 852~865.
- [17] Yanjarappa M J, Sivaram S. *Prog Polym Sci*, 2002, 27(7): 1347~1398.
- [18] Dong J Y, Hu Y L. *Coord Chem Rev*, 2006, 250(1): 47~65.
- [19] 张勇杰, 李化毅, 董金勇, 胡友良. *化学进展*, 2014, 26(1): 110~124.
- [20] 姜涛, 许芳, 董鹏, 马志. *天津科技大学学报*, 2016, 31(3): 1~10.
- [21] German I, Kelhifi W, Norsic S, Boisson C, D'Agosto F. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52(12): 3438~3441.
- [22] Norsic S, Thomas C, D'Agosto F, Boisson C. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54(15): 4631~4635.
- [23] Shea K J, Walker J W, Zhu H, Paz M M, Greaves J. *J Am Chem Soc*, 1997, 119(38): 9049~9050.
- [24] Shea K J, Busch B B, Paz M M. *Angew Chem Int Ed*, 1998, 37(10): 1391~1393.
- [25] Luo J, Shea K J. *Acc Chem Res*, 2010, 43(11): 1420~1433.
- [26] Alkayal N, Hadjichristidis N. *Polym Chem*, 2015, 6(27): 4921~4926.
- [27] Wang D, Hadjichristidis N. *Chem Commun*, 2017, 53(6): 1196~1199.

- [28] Zhang H, Alkyl N, Gnanou Y, Hadjichristidis N. *Chem Commun*, 2013, 49(79): 8952~8954.
- [29] Xue Y, Lu H C, Zhao Q L, Huang J, Xu S G, Cao S K, Ma Z. *Polym Chem*, 2013, 4(2): 307~312.
- [30] Jankova K, Hvilsted S. *J Fluorine Chem*, 2005, 126(2): 241~250.
- [31] Li G H, Xu A H, Geng B, Yang S S, Wu G X, Zhang S X. *J Fluorine Chem*, 2014, 165: 132~137.
- [32] Lv C, Cui K, Li S C, Wu H T, Ma Z. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2016, 54(5): 678~685.
- [33] Jiang Y J, Li L, Liu J P, Wang R, Wang H S, Tian Q, Li X Y. *J Fluorine Chem*, 2016, 183: 82~91.
- [34] Valade D, Boyer C, Améduri B, Boutevin B. *Macromolecules*, 2006, 39(25): 8639~8651.
- [35] Lopez G, Thenappan A, Améduri B. *ACS Macro Lett*, 2015, 4(1): 16~20.
- [36] Banerjee S, Patil Y, Ono T, Améduri B. *Macromolecules*, 2017, 50(1): 203~214.
- [37] Becer C R, Babiuch K, Pilz D, Hornig S, Heinze T, Gottschaldt M, Schubert U S. *Macromolecules*, 2009, 42(7): 2387~2394.
- [38] Glisenti A, Natile M. M, Galenda A, Martinelli E, Galli G. *Surf Sci Spectra*, 2010, 17(1): 102~114.
- [39] Samanta S R, Cai R L, Percec V. *Polym Chem*, 2015, 6(17): 3259~3270.
- [40] Koumura K, Satoh K, Kamigaito M. *Macromolecules*, 2008, 41(20): 7359~7367.
- [41] Koumura K, Satoh K, Kamigaito M. *Macromolecules*, 2009, 42(7): 2497~2504.
- [42] Ciftci M, Norsic S, Boisson C, D'Agosto F, Yagci Y. *Macromol Chem Phys*, 2015, 216(9): 958~963.
- [43] Li L, Chen C K, Zhang A J, Liu X Y, Cui K, Huang J, Ma Z, Han Z H. *J Colloid Interf Sci*, 2009, 331(2): 446~452.
- [44] Xu F, Dong P, Cui K, Bu S Z, Huang J, Li G Y, Jiang T, Ma Z. *RSC Adv*, 2016, 6(74): 69828~69835.
- [45] Wang H Y, Xu F, Cui K, Zhang H, Huang J, Zhao Q L, Jiang T, Ma Z. *RSC Adv*, 2017, 7(67): 42484~42490.
- [46] Widawski G, Rawiso M, François B. *Nature*, 1994, 369(2): 387~389.
- [47] Escalé P, Rubatat L, Billon L, Save M. *Eur Polym J*, 2012, 48(6): 1001~1025.
- [48] Zhang A J, Bai H, Li L. *Chem Rev*, 2015, 115(18): 9801~9868.
- [49] Li J, Zhao Q L, Chen J Z, Li L, Huang J, Ma Z, Zhong Y W. *Polym Chem*, 2010, 1(1): 164~167.
- [50] Ke B B, Wan L S, Li Y, Xu M Y, Xu Z K. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13(11): 4881~4887.
- [51] Zhu L W, Wu B H, Wan L S, Xu Z K. *Polym Chem* 2014, 5(14): 4311~4320.
- [52] Li Z G, Ma X Y, Zang D Y, Shang B R, Qiang X, Hong Q, Guan, X H. *RSC Adv*, 2014, 4(91): 49655~49662.
- [53] Gao J P, Wu W, Rong L, Mao G L, Ning Y N, Zhao Q L, Huang J, Ma Z. *Eur Polym J*, 2014, 59: 171~179.
- [54] Zhang S S, Cao S K, Wang S, Zhao Q L, Chen J Z, Cui K, Ma Z. *RSC Adv*, 2015, 5(111): 91140~91146.
- [55] Zhang H, Lu Y N, Luo T, Zhao Q L, Chen J Z, Cui K, Ma Z. *Polym Chem* 2018, 9(28): 3922~3930.

Synthesis of Fluorine-containing Functionalized Polyolefin Block Copolymers by A Tandem Strategy Combining Polyhomologation of Ylides with Thermally/Light Induced Degenerative Iodine Transfer Polymerization

XU Fang^{1,2}, WANG He-ying^{1,2}, CUI Kun¹, HUANG Jin¹, ZHAO Qiao-ling¹,
JIANG Tao^{2*}, MA Zhi^{1*}

(1. Key Laboratory of Synthetic and Self-Assembly Chemistry for Organic Functional Molecules, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032, China;

2. College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: New iodo-terminated polyolefin based macroinitiators were synthesized for the first time by one-pot method combining polyhomologation of ylides and post functionalization. Then, well-defined polymethylene-*b*-poly(2,3,4,5,6-pentafluoro styrene) with terminal bi-allyl groups (BA-PM₁-*b*-P(PFSt)) ($M_{n,NMR} = 10500$ and 14600 g/mol, Fluorine content = 13.5wt% and 20.8wt%), polymethylene-*b*-poly(styrene-*co*-2,3,4,5,6-pentafluoro styrene) with terminal bi-allyl groups (BA-PM₂-*b*-P(St-*co*-PFSt)) ($M_{n,GPC} = 5200 \sim 7130$ kg/mol, Fluorine content = 1.8wt% \sim 5.4wt%) were achieved efficiently via thermally/light induced degenerative iodine transfer polymerization in the presence of Mn₂(CO)₁₀. The chain structures of the obtained copolymers were characterized by ¹H-NMR, ¹⁹F-NMR, GPC and elemental analysis. In addition, the BA-PM₂-*b*-P(St-*co*-PFSt)₃ porous films with average pore sizes of 5.0 \sim 1.5 μ m were fabricated via a static breath-figure process at 25°C under 95% relative humidity with different copolymer concentration of 1, 5 and 10mg/mL, respectively.

Key words: Polyhomologation of ylides; Iodo-terminated polyolefin macroinitiator; Thermally/light induced degenerative iodine transfer polymerization; Fluorine-containing block copolymer; Porous films