

• 综述 •

“梳形”含氟功能聚合物的构建与应用

向洋洋^{1,2}, 薛 昊^{1,2}, 郑朝晖¹, 邓瑾妮^{1,3,4*}

(1. 中国科学院成都有机化学研究所, 成都 610041; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;
3. 西华大学理学院, 成都 610039; 4. 不对称合成与手性技术四川省重点实验室, 成都 610041)

摘要:含氟化合物因具耐热性、耐化学性和低表面能等优异性能,在设计具有特殊功能和特定化学物理性质的功能聚合物时展现出优秀的特性。然而目前大部分含氟聚合物仍是通过传统的自由基聚合获得,难以对聚合物的聚合过程进行调控,导致具有新型结构的含氟聚合物的构建较为困难。随着可控/活性自由基聚合方法的发展,如原子转移自由基聚合(atom transfer radical polymerization, ATRP),可逆加成-断裂链转移聚合(reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization, RAFT)和开环易位聚合(ring opening metathesis polymerization, ROMP)等,构建新型结构的含氟聚合物成为可能。通过对含氟聚合物的聚合过程和结构的精准控制,结合“grafting-from”、“grafting-to”和“grafting-through”三种接枝方法可得到“梳形”结构的含氟聚合物。由于含氟链段的高温自迁移性,将含氟链段作为“梳段”,使其具有独特的物理化学性质,在光电、生物医药等高端领域有着很大的性能优势和应用前景。本文主要对含氟聚合物的“梳形”结构的构建和其功能材料的应用进行综述,并展望了其未来的发展方向。

关键词:含氟聚合物; 梳形; 接枝方法

Construction and Application of “Comb-shaped” Fluorine-containing Functional Polymers

XIANG Yang-yang^{1,2}, XUE Hao^{1,2}, ZHENG Zhao-hui¹, DENG Jin-ni^{1,3,4*}

(1. Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. School of Science, Xihua University, Chengdu 610039, China;
4. Sichuan Key Laboratory of Asymmetric Synthesis and Chiral Technology, Chengdu 610041, China)

Abstract: Due to their excellent properties such as heat resistance, chemical resistance and low surface energy, fluorine-containing compounds exhibit excellent properties when designing functional polymers with special functions and specific chemical and physical properties. However, at present, most fluoropolymers are still obtained by traditional free radical polymerization, and it is difficult to control the polymerization process of the polymer, which makes it difficult to construct fluoropolymers with new structures. With the development of controlled/living radical polymerization methods, such as atom transfer radical polymerization (ATRP), reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization (RAFT), and ring opening metathesis polymerization (ROMP), it is possible to construct fluoropolymers with novel structures. Through precise control of the polymerization process and structure of fluoropolymers, fluoropolymers with a “comb” structure can be obtained by combining the three grafting methods of “grafting-from”, “grafting-to” and “grafting-through”. Due to the high temperature self-migration of the fluorine-containing segment, the fluorine-containing segment is used as a

收稿:2022-05-12;修回:2022-06-20

基金项目:中国科学院“西部青年学者”项目资助

* 通讯联系人:邓瑾妮(1982-),女,研究员,主要从事含氟高分子及自清洁功能化材料研究。E-mail:dengjinnidd@163.com
doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.03.003

“comb segment”, which makes it have unique physical and chemical properties, and has great performance advantages and application prospects in high-end fields such as optoelectronics and biomedicine. In this paper, the construction of the “comb” structure of fluoropolymers and the application of its functional materials are reviewed, and its future development direction is prospected.

Keywords: Fluoropolymer; Comb-shaped; Grafting methods

如今随着电子通讯、航空航天等行业的兴起和材料技术的迅速发展,诸如金属、聚乙烯及聚丙烯类通用高分子等单一且均质材料已经不能满足使用场景和要求。因此亟需从单一结构材料转变和发展为多功能复合材料来满足众多科技领域的使用,为智慧工作和智能生活提供更多便利。功能高分子材料是指一类保留原有力学性能的同时,还具有化学反应性、光敏性、导电性、生物相容性和选择分离性等功能的高分子及其复合材料。而在设计具有特殊功能、特定化学和物理性能的功能高分子材料时,含氟化合物因具有高的耐热性、耐化学性,抗老化性,疏油疏水性以及优异的惰性在其中占据着突出的地位^[1]。由于氟元素的低极化率、低介电常数、强电负性和高的 C—F 键能(540 kJ/mol),因此含氟聚合物在诸多性能上优于其他聚合物,将其用于设计出导电功能高分子、吸附分离(或选择透过性)功能高分子、液晶高分子和其他特色的功能高分子材料,可广泛用于石油化工、航空航天、汽车、纺织工业以及医用材料等领域。

含氟聚合物与其他聚合物相比虽然有许多优良的性质,但是由于氟原子强电负性和对碳基主链的较强屏蔽作用,影响了含氟聚合物的合成并限制了其应用。现阶段大部分的含氟聚合物的制备依赖于传统的自由基聚合,其产物分子量难以

控制且分子量分布较宽,同时传统自由基聚合难以对含氟聚合物的结构进行调控,导致构建新型结构(星形、梳形等)的含氟聚合物十分困难。其中,“梳形”含氟聚合物是一类由线性主链组成的支化聚合物^[2],其“梳段”侧链通常设计为含氟链段,因为含氟侧链不受主链的运动限制,可通过高温自迁移性来展示自身的优异特性。“梳形”聚合物可以通过活性阴离子聚合、开环易位聚合(ROMP)、可逆加成-断裂链转移(RAFT)和原子转移自由基聚合(ATRP)以及结合点击化学(Click-Chemistry)的接枝方法来合成^[2],主要包括从主链接枝法(grafting-from)、接枝到主链法(grafting-to)和大分子单体法(grafting-through)三种,如图 1 所示^[3]。同时,配合可控/活性聚合方法(RAFT、ATRP 或 ARGET-ATRP(电子活化再生原子转移自由基聚合))^[4]可对含氟聚合物的“梳段”结构、形状及体积进行精确设计,从而使得“梳形”含氟聚合物在光电能源、生物医药和防污材料等领域具有明显的性能优势和应用前景^[5]。本文主要通过“梳形”含氟聚合物的接枝方法、研究现状及挑战三个方面,对其“梳形”结构的构建进行详细阐述,并对其功能材料的应用进行综合描述,最后展望了其未来的发展方向,以期为合成多功能的新结构“梳形”含氟聚合物提供新思路和新途径。

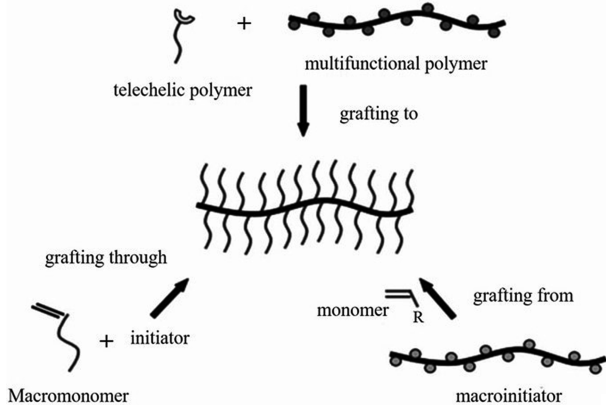


图 1 “梳形”聚合物的三种接枝方法^[3] (2008 Elsevier, Inc. 版权许可)
Figure 1 Three grafting methods for “comb” polymers (Reprinted with permission from Ref. [3]; Copyright 2008 Elsevier, Inc.)

1 “梳形”含氟聚合物的构建策略

“梳形”含氟聚合物表现出的优异性能主要得益于其聚合物主链与“梳段”含氟侧链之间在极性、力学性能、亲疏水等性能上的相容/分离作用,以及“梳段”含氟侧链运动迁移性所带来的表面特性。因此,主链和侧链之间结构的精确控制与构建是制备不同性能含氟“梳形”聚合物的关键。本文将通过从主链接枝法、大分子单体法以及接枝到主链法三个方向,结合几种不同活性自由基聚合类型,对含氟“梳形”聚合物的构建进行详细阐述。

1.1 从主链接枝法 (grafting-from)

在“grafting-from”方法中,聚合物的“梳段”结构是从另一聚合物主链上的反应位点上开始生长的^[6,7]。在此过程中随着聚合物“梳段”结构的逐渐生长,侧链间的空间位阻显著降低,体系中的剩余单体更容易到达引发位点,因此通过此种接枝方法所得到的“梳形”聚合物分子一般都具有高分子量的侧链^[8]。多种聚合物骨架包括聚(甲基)丙烯酸酯(P(M)MA)、聚苯乙烯(PS)、聚降冰片烯等,被用于构建含氟“梳形”聚合物,然后再使用ROMP、RAFT、ATRP等可控/活性聚合方法将含氟侧链连接到这些聚合物骨架上。在这些连接方法中 ATRP 由于具有反应过程易控制、单体使用范围广和反应条件较温和等优点^[9],是目前“grafting-from”方法中应用最为广泛的控制聚合物刷的技术。

原子转移自由基聚合(ATRP)是通过催化剂让高活性种的分子链与休眠性的高分子链在体系中处于动态平衡,从而控制活性链的增长并抑制副反应发生,进而获得分子量均一和结构均匀的聚合物分子^[10]。ATRP的常用引发剂为能产生自由基的有机卤化物(如溴代烷和氯代烷)^[11],而天然或人工聚合物中一般含有丰富的羟基,引发剂有机卤代物可以通过简单的酯化反应连接到“梳形”聚合物骨架上。与RAFT、ROMP等其他活性聚合反应相比,商用 ATRP 的引发剂具有更高的酯化效率,更有利于主链上引发剂活性位点的产生。然而由于主链上的活性位点的引发效率并不都是 100%,在聚合增长早期部分侧链增长得更快。这会引起空间位阻的增加而对主链上的周边活性位点造成“屏蔽”,导致主链上的不完全引发,从而表现出聚合物刷有长有短并不均一^[12]。此

外,空间位阻对“梳形”聚合物侧链长短同样有影响,表现在骨架上的多引发位点的高密度会降低侧链生长期间的引发效率^[13],即具有较大间隔活性位点的聚合物骨架结构比间距小的结构更容易获得高接枝率的“梳形”含氟聚合物。如图 2 所示^[8],聚乳酸(PLA)、聚赖氨酸(PLL)以及聚降冰片烯基的“梳形”聚合物主链骨架结构可为接枝更多侧链提供更活跃的动力学环境。

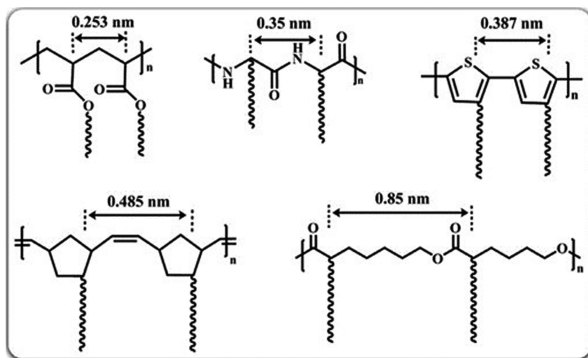


图 2 “梳形”聚合物中主链重复单元的各种长度^[8]
(2021 Elsevier, Inc. 版权许可)

Figure 2 Various lengths of backbone repeating units in comb polymers (Reprinted with permission from Ref. [8]; Copyright 2021 Elsevier, Inc.)

除此之外,通过不同主链单体的共聚以增加侧链间的距离亦可减弱空间位阻效应。但需要注意的是由于主链中含有不具备反应活性位点的重复单元,以及共聚过程的不可控性,可导致这些非引发活性重复单元在主链上的随机分布,反而会使所得到的“梳形”含氟聚合物接枝密度较低,聚合物刷子松散堆积^[14]。

1.2 大分子单体法 (grafting-through)

与“grafting-from”方法的引发效率较低相反,“grafting-through”策略由于其主链发生聚合反应因此可确保具有较好的接枝效率^[15]。该策略的优点在于:形成主链之前就已经获得分子量和结构明确的侧链,从而使得到的“梳形”含氟聚合物接枝密度可达 100%。但是随着聚合反应的进行,反应体系中大分子单体所表现出的高粘度和有限溶解性,会大大降低大分子单体的转化率^[16]。因此通过此种方法想要获得含氟“梳形”聚合物,一般需要反应在低浓度下或良溶剂中进行且需要较长的反应时间。同时由于在聚合时可反应的端基较少和聚合物主链生长部位的大分子单体具有较

高的空间位阻,通过“grafting-through”方法所得到的“梳形”含氟聚合物具有较低的聚合度(DP)^[17]。此外,大分子单体的低转化率会导致体系中聚合物刷产品和线形聚合物并存,在后续的产物后处理过程中需要其他操作(如沉淀或透析)来去除未反应的线性大分子单体^[18]。由于传统自由基聚合过程中链引发与链增长不同步,聚合反应中存在大量的链转移和链终止,因此难以精确控制聚合物分子量和末端功能基团来制备具有精确结构的“梳形”含氟聚合物^[19]。幸运的是,可控/活性聚合方法具有“快引发、慢增长、无终止”的特征,其聚合反应体系中较低的自由基浓度,能有效抑制聚合过程中的双基终止偶联,因此可以提高聚合度和实现对聚合物分子量和结构精准控制^[20]。在这其中,ATRP(或ARGET-ATRP)作为可控/活性聚合技术中应用最为广泛的一种,常与“grafting-through”策略结合制备精确设计的含氟“梳形”聚合物。

再者,为了减弱大分子单体在聚合时的空间位阻效应,可以通过增加相邻重复单元的间距,从而制备出高 DP 值的“梳形”含氟聚合物^[21]。在

“grafting-through”法中,可将降冰片烯基(NB)引入到大分子单体的聚合主链部分,利用 NB 基团的高聚合活性和聚合后的大间距,有效削弱侧链带来的高位阻效应^[22],从而允许含氟大分子单体以高转化率聚合为“梳形聚合物”。“grafting-through”法制备 NB 基“梳形”含氟聚合物时往往通过以下两种途径来实现:直接生长法和生长耦合法。直接生长法即与功能性 NB 引发剂或链转移剂(CTA)直接聚合,如含氟乙烯基单体通过 RAFT 反应一步制备出具有高 ROMP 反应活性的大分子单体,最后获得具有高 DP 的含氟“梳形”聚合物(图 3)^[23]。生长耦合法即通过高效的点击化学反应(如铜(I)催化的叠氮化物-炔烃环加成(CuAAC)反应等)将侧链聚合物与 NB 基共价键连接的策略。但通过此方法所制备出的 NB 大分子单体由于各种副反应的发生,其纯度会比较低,会用到多步处理对产物提纯^[24]。

1.3 接枝到主链法(grafting-to)

该方法是将一种或以上高分子量的侧链聚合物通过高效的偶联反应(如点击化学反应)连接在具有功能反应位点的另一主链聚合物上,从而制

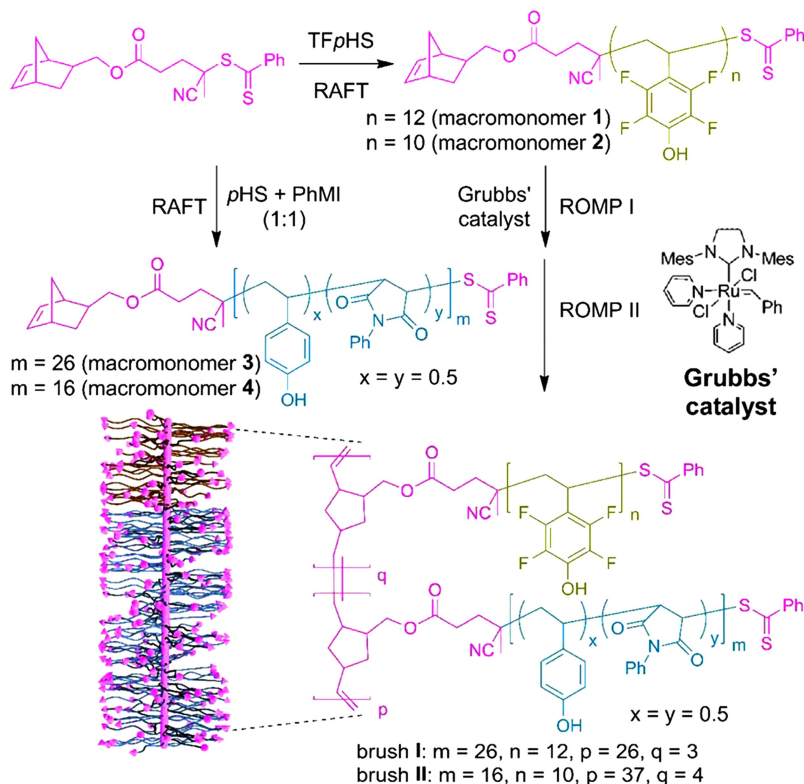


图 3 NB 基大分子单体和“梳形”聚合物的合成^[23] (2013 American Chemical Society 版权许可)

Figure 3 Synthesis of NB-based macromonomers, and comb polymer (Reprinted with permission from Ref. [23]; Copyright 2013 American Chemical Society)

备“梳形”含氟聚合物。由于主链及侧链聚合物已领先完成聚合,因此可提前对其分子量和聚合度进行调控。然而常见的聚合物以无规线团结构存在,会对聚合物链段或末端的功能反应位点产生一定程度的“屏蔽”作用,不利于偶联反应的发生^[25]。并且随着偶联反应的发生,更多接枝主链上的聚合物侧链会进一步导致活性位点的“包埋”。同时侧链之间的空间位阻进一步增大,使获得的“梳形”聚合物接枝率降低,尤其是在接枝较高分子量的聚合物侧链时影响更为明显^[26]。因此在采用“grafting-to”法制备“梳形”含氟聚合物时,需要过量的反应底物来促进偶联反应的发生和提高聚合物接枝率,但伴随的问题就是需要额外的产物后处理步骤(如分步沉淀)来去除体系中未反应的预聚合物,造成整个制备过程较为繁琐、耗时且不经济。

为了使得“grafting-to”法能高效偶联,可以采用亲核取代/交换和点击化学等方法,如 CuAAC 反应、巯基烯/炔反应、Diels-Alder 环加成反应等。如采用两步巯基烯/炔反应将支化氟烷基链接枝

到聚氨酯骨架上制备了机械性能稳定的二氧化硅-氟化聚氨酯(SiO_2 -FPU)超疏水涂层(图 4)^[27]。点击化学是一种适用于各种复杂领域的聚合物结构设计,并具有高效、稳定和正交优点的有机偶联反应^[28]。在点击化学常用反应中,CuAAC 反应因其中的有机可溶性铜催化剂可有效抑制端炔烃的均偶联副反应^[29],可以用来制备具有较小分子量和 high 接枝密度的“梳形”含氟聚合物。值得注意的是,叠氮化物基团可能会因为热不稳定性及紫外线敏感发生分解,因此在合成过程中应尽量避免以上因素对接枝密度造成影响。巯基烯/炔反应可以通过紫外照射产生自由基,也可以使用热引发剂引发,或通过碱/亲核试剂介导加成而发生^[30]。Diels-Alder 环加成反应可在不使用催化剂的加热条件下,使得共轭二烯烃与炔烃加成得到不饱和环。同时因为形成了动态共价键且反应过程没有副产物产生,因而通过 D-A 法制备的“梳形”含氟聚合物比较纯净且无催化剂的金属毒性^[31],在生物医用和光学电子领域具有一定优势。

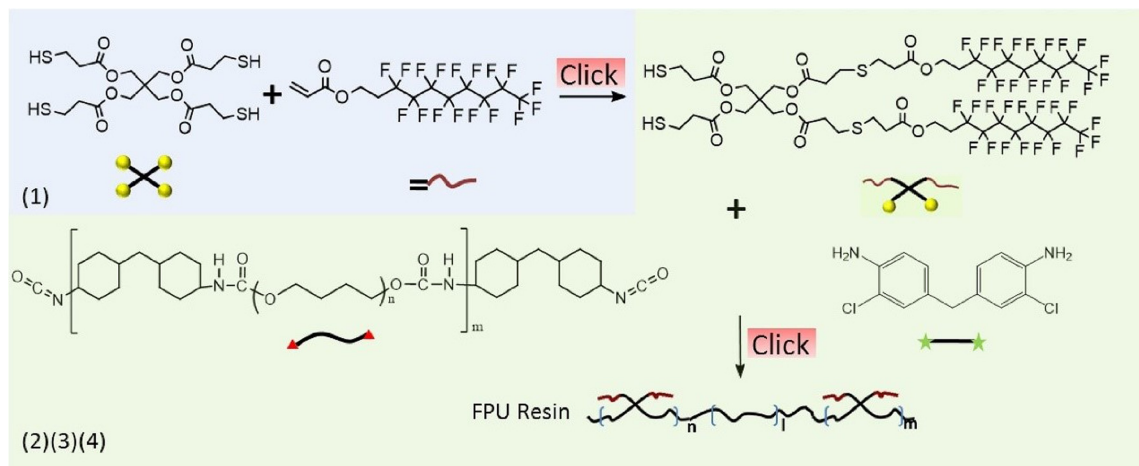


图 4 制备 SiO_2 -FPU 超疏水涂层的示意图^[27] (2021 Elsevier, Inc. 版权许可)

Figure 4 Schematic illustration for fabricating SiO_2 -FPU superhydrophobic coatings (Reprinted with permission from Ref. [27]; Copyright 2021 Elsevier, Inc.)

2 “梳形”含氟聚合物的应用

含氟聚合物由于氟元素具有强电负性、低极化率和强的 C—F 键能,与其他聚合物相比在低表面能、耐化学性和低介电性等方面具有优异的性能^[32]。同时,通过对“梳形”含氟聚合物结构的精确设计和调控,可定制化地满足聚合物材料在不同领域的功能化要求,为“梳形”含氟聚合物在表面防污、光电能源、生物医用等领域的应用奠定了

坚实的基础。

2.1 表面防污材料

近年来由生物体在固体表面粘附并累积引起的生物污染问题,对海洋船舶工业和医疗医用设备造成了严重影响。在固体表面接枝“梳形”聚合物来改变表面性质是解决上述问题的一种有效手段,已经被广泛用于抗生物污染研究领域^[33]。同时防污表面聚合物可以通过精确的组成和结构控制来调控固体的表面性质,从而提高其防污性能。

含氟聚合物因为含氟链段在高温下向表面“自迁移”的效应而具有极低的表面自由能和优异的成膜性能,其作为涂层材料已经被广泛应用于各种固体表面改性中^[34]。“梳形”含氟聚合物不仅具有含氟聚合物的优良性质,其特殊的分子结构(多个侧链紧密连接在线性主链上)还能促进表面堆砌氟元素,进一步提高聚合物防污能力^[35]。如 Xu 等^[36]报道了一种同时具有聚乙二醇(PEO)和聚 2,2,2-三氟甲基丙烯酸乙酯(PFMA)侧链的不对

称“梳形”含氟聚合物(图 5),通过新型三官能团的丙烯酸丁酯-炔烃单体的均聚反应得到“梳形”聚合物骨架,再运用原子转移自由基聚合(ATRP)和铜催化的叠氮化物/炔烃环加成(CuAAC)“点击”反应一次制备了具有不对称“梳段”的含氟聚合物。其中 PEO 侧链赋予表面无污染特性,PFMA 侧链的低表面性质赋予释放污垢的功能,使得该“梳形”含氟聚合物表现出协同防污的效果。

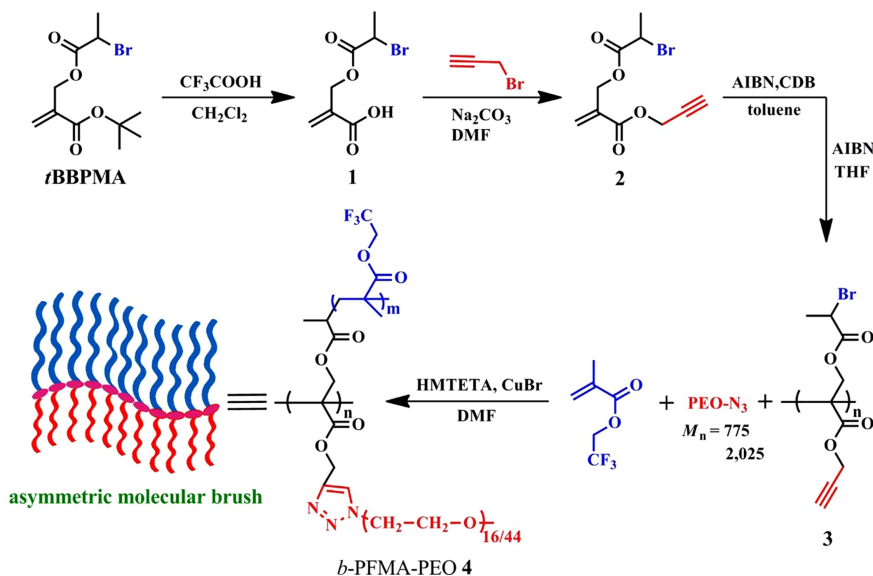


图 5 *b*-PFMA-PEO 不对称分子刷的合成^[36] (2017 American Chemical Society 版权许可)

Figure 5 Synthesis of *b*-PFMA-PEO asymmetric molecular brush (Reprinted with permission from Ref. [36]; Copyright 2017 American Chemical Society)

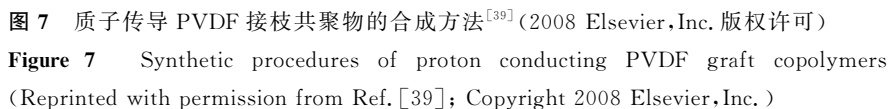
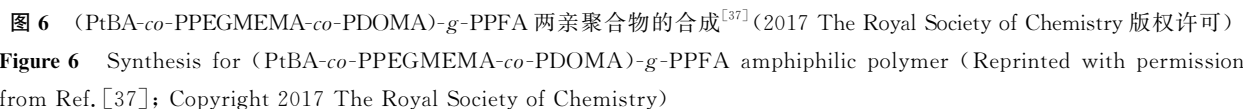
此后该团队采用含溴的 ATRP 引发基团的丙烯酸叔丁酯(*t*BBPMA)与聚乙二醇甲醚甲基丙烯酸酯(PEGMEMA)大分子单体和 *N*-(3,4-二羟基苯乙基)甲基丙烯酸酰胺(DOMA)进行 RAFT 共聚制备了大分子引发剂 PtBBPMA-*co*-PPEGMEMA-*co*-PDOMA, 再与 2,2,3,3,3-五氟丙基丙烯酸酯单体(PFA)进行 ATRP 获得了另一种(PtBA-*co*-PPEGMEMA-*co*-PDOMA)-*g*-PPFA 不对称“梳形”含氟聚合物^[37](图 6)。该聚合物能在 DOMA 中锚定基团的帮助下黏附在固体表面形成一层两亲性刷,表现出良好的抗污染性能,并减少蛋白吸附和细胞黏附。

2.2 光电能源材料

随着全球气候的变暖和不可持续性化石能源的消耗,绿色、环保及碳排放较少的燃料电池和太阳能电池引起人们广泛关注。而在燃料电池的应用研究中,聚合物电解质膜至关重要。含氟聚合

物因为具有强的耐酸耐碱性和优异的化学稳定性,成为制备聚合物电解质膜的重要材料。其中聚偏氟乙烯(PVDF)作为一种部分氟化聚合物,在具有良好的热稳定性、机械稳定性和化学稳定性的同时,其接枝聚合物(如 PVDF 接枝聚苯乙烯磺酸(PVDF-*g*-PSSA))还兼具良好的质子传导率和较低的甲醇渗透率^[38]。Kim 等^[39]通过 PVDF 主链上的二次芳基氟原子的 ATRP 直接接枝甲基丙烯酸磺丙酯(SPMA)或苯乙烯磺酸(SSA)成功制备出具有良好质子传导率和良好热稳定性($\sim 350^\circ\text{C}$)的含氟聚合物电解质膜,如图 7 所示。

除此之外,氟化石墨(GiF)和氟化石墨烯(GeF)作为一类特殊的石墨衍生物,因其具有的特殊结构、机械强度和光电性质,被认为是制备高稳定润滑、高性能纳米复合材料以及光电子和光子器件的重要基础材料之一。Huang 等^[40]通过光氧化还原介导的 ATRP 反应在 GiF 和 GeF 表面



血脑屏障(BBB)作为人体内重要的一道生物屏障,可以阻挡大部分小分子和几乎所有大分子进入脑组织,同时也给中枢神经系统疾病的治疗带来了极大困难^[41]。鉴于中枢神经系统疾病的治疗需求,迫切需要开发新的递送策略将药物送入

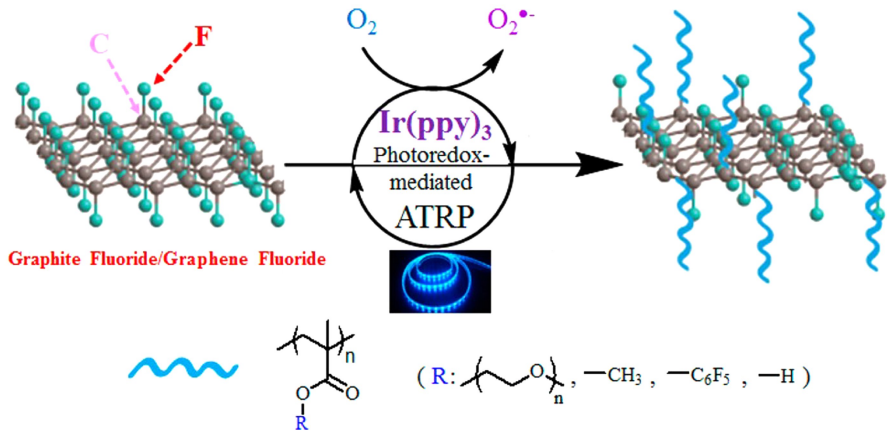


图 8 光氧化还原介导的 ATRP 功能化 GiF 和 GeF^[40] (2016 American Chemical Society 版权许可)

Figure 8 Unfunctionalization of GiF and GeF by photoredox-mediated ATRP (Reprinted with permission from Ref. [40]; Copyright 2016 American Chemical Society)

大脑。目前基于聚合物胶束的纳米载体已经被广泛应用于通过增强渗透和保留 (enhanced permeation and retention, EPR) 效应的肿瘤靶向给药系统中^[42]。其中氟化物的低表面能和亲脂性不仅可以调整药物的生物学性质,而且经氟化后的纳米颗粒可以提升其输送基因和蛋白质的能力,增强细胞摄取能力^[43]。同时有研究发现“蠕虫状”的“梳形”聚合物由于排斥运动,比球形聚合物纳米

材料具有更高的组织渗透性^[44]。Wang 等^[45]报道了一种聚甜菜碱和氟修饰的“梳形”聚合物 (BCPB-F, 见图 9),并研究了其对跨越血脑屏障性能的影响,发现聚甜菜碱和氟修饰均可提高该聚合物透过血脑屏障的能力。该工作为入脑药物递送提供了新方法和新途径,并开发了具有临床应用前景的用于中枢神经系统疾病治疗的纳米药物载体。

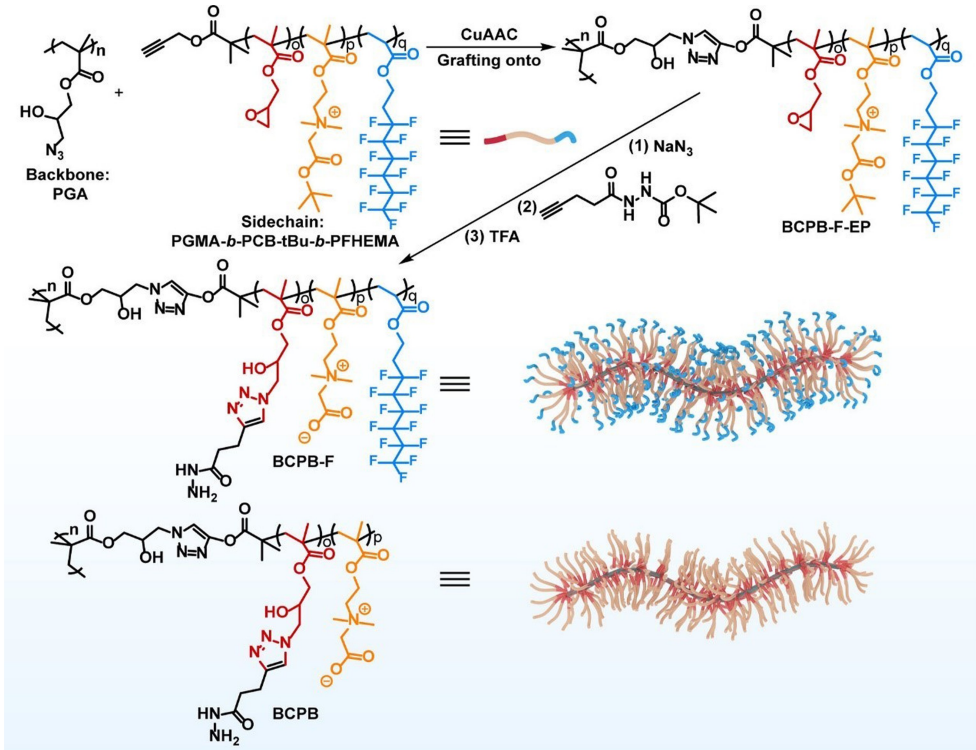


图 9 BCPB-F 和 BCPB 的合成路线^[45] (2022 John Wiley & Sons, Inc. 版权许可)

Figure 9 Synthesis route of BCPB-F and BCPB (Reprinted with permission from Ref. [45]; Copyright 2022 John Wiley & Sons, Inc.)

2.4 其他材料

(1)模板材料:Liu 等^[46]结合热环加成聚合和 ATRP 反应制备了一系列由半氟聚(2-甲基-1,4-双氟乙烯氧基苯)(PMBTFVB)主链和亲水性聚(丙烯酸)(PAA)侧链组成的两亲性“梳形”含氟聚合物 PMBTFVB-*g*-PAA(图 10)。通过对侧链 PAA 亲水性的调节得到了包括泡状、蠕虫状和碗状等不同状态的胶束聚集体。其中碗状胶束是由反胶束(PAA 核和 PMBTFVB 冠)和亲水性 PAA 链在聚合物/水溶液界面周围形成,这种特殊的胶束形态可以用作制备碗状纳米结构的模板。

(2)智能响应材料:Elisa 等^[47]用在四氟苯乙

烯单体(EFSn)对位接枝不同长度的聚乙二醇(PEG)侧链,通过 ARGET-ATRP 聚合制备了两亲性均聚物 pEFSn-*x*(图 11)。通过研究发现该聚合物能选择性地在水中自组装(不能在 THF 或 DMF 中自组装),同时还在多链纳米结构中表现出温度响应性。小角 X 射线散射(SAXS)和动态光散射(DLS)分析证实:在低于浊点转变温度的水中,聚合物链可形成球形的单链自折叠纳米结构;而高于此温度则形成更大的多链聚集体,且这个结构转变过程是可逆的。因为该“梳形”聚合物的转变温度在 30~40 °C 范围内,接近人体生物温度,在生物医学领域具有潜在的利用价值。

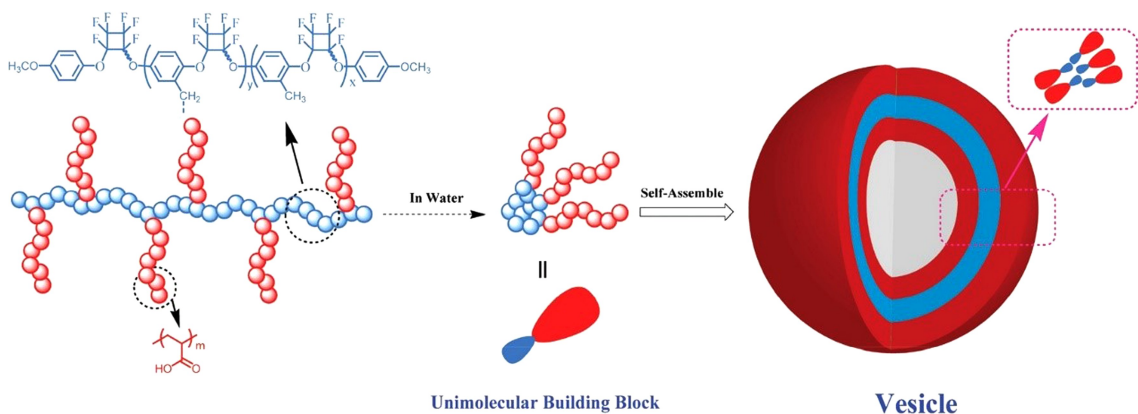


图 10 PMBTFVB-*g*-PAA 形成囊泡的示意图^[46] (2015 The Royal Society of Chemistry 版权许可)

Figure 10 Schematic illustration of vesicle formation by PMBTFVB-*g*-PAA (Reprinted with permission from Ref. [46]; Copyright 2015 The Royal Society of Chemistry)

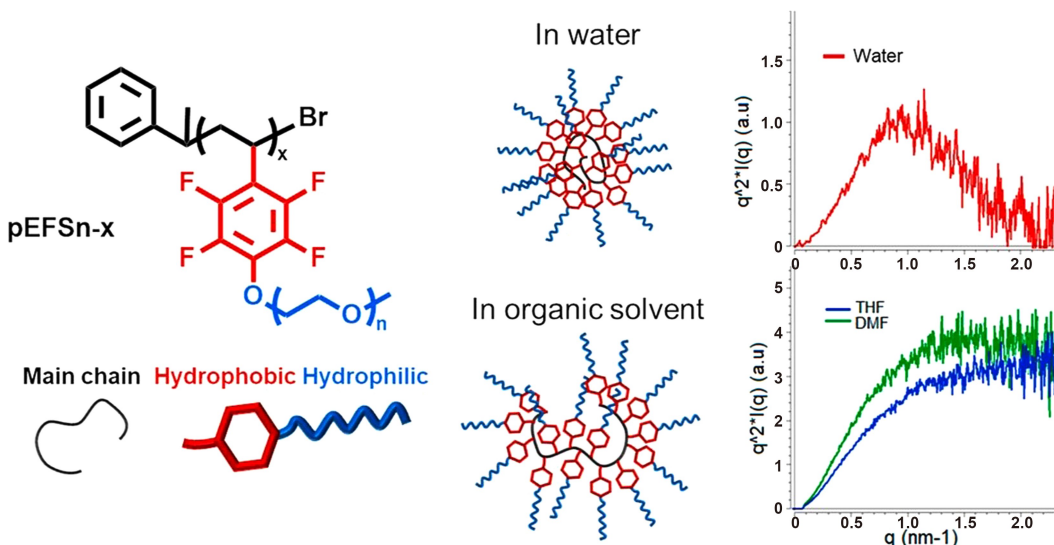


图 11 pEFSn-*x* 的结构及在水、有机溶剂中自组装行为的示意图^[47] (2021 Elsevier, Inc. 版权许可)

Figure 11 Schematic diagram of the structure and self-assembly behavior in water and organic solvents of pEFSn-*x* (Reprinted with permission from Ref. [47]; Copyright 2021 Elsevier, Inc.)

3 总结与展望

“梳形”含氟聚合物虽然在表面防污、光电和生物医药等领域取得了一系列的研究进展,但是关于含氟“梳形”聚合物的结构与组成等因素对其性质和性能的影响机理的研究仍不够深入。例如在“梳形”含氟聚合物防污材料的研究中还存在聚合物制备方法的简化与改进、防污机理阐释和多功能化结构构建等方面的挑战和不足。同时由于“梳形”聚合物中含氟单体与亲水性单体的性质差异,难以获得多功能化的两亲性含氟“梳形”聚合物,原因在于聚合物中基于疏水性的含氟单元和亲水性的 PEG 链具有化学惰性而难以进行功能化。因此为了探索“梳形”含氟聚合物的防污机理,应该着重于设计具有其他功能单体或端基反应基团的新型“梳形”聚合物。如为了改善“梳形”含氟防污材料对基材表面的吸附能力,可以在构建聚合物“梳段”结构时引入“仿生”贻贝的聚多巴胺结构。此外为获得具有防污、抗菌、阻燃等多功能化“梳形”含氟聚合物,可在分子结构中引入具有杀菌或阻燃功能的其他功能基团。

同时,“梳形”含氟聚合物新结构和多功能化的构建离不开聚合方法的研究与发展。近年来各种可控/聚合反应和点击化学的发展,促进了“梳形”含氟聚合物组成和结构精确设计并拓宽了其应用领域和价值。如 Huang 等^[48]提出了一次性精确合成不对称“梳形”含氟聚合物的策略,在减少 Cu(I) 催化剂用量的同时,还能够在氨解后进一步精确制造其他“梳形”聚合物。未来应该进一步深化研究聚合物的合成方法,来控制“梳形”聚合物的接枝密度和制备较长骨架的“梳形”聚合物,以此解决三种接枝方法中“梳段”结构对主链活性位点的空间位阻。此外,在现有聚合方法中多使用金属催化剂,这些金属离子可能具有的生物毒性限制了“梳形”含氟聚合物在光电和生物医药领域的应用。因此为了解决侧链空间位阻对聚合物接枝密度和主链长度的影响并减少“梳形”聚合物产品中的金属毒性,其中一条有效的策略是研究或开发一类具有高效催化率、绿色环保的无金属催化剂。随着对分子结构及机理的深入研究和对接枝方法的改进,“梳形”含氟聚合物的应用前景和价值将会被进一步地拓宽和提高。

参考文献:

[1] Borkar, S.; Jankova, K.; Siesler, H. W.; Hvil-

sted, S. New highly fluorinated styrene-based materials with low surface energy prepared by ATRP. *Macromolecules*, **2004**, 37(3), 788-794.

[2] Abbasi, M.; Faust, L.; Wilhelm, M. Comb and bottlebrush polymers with superior rheological and mechanical properties. *Adv. Mater.*, **2019**, 31(26), e1806484.

[3] Sheiko, S. S.; Sumerlin, B. S.; Matyjaszewski, K. Cylindrical molecular brushes: synthesis, characterization, and properties. *Prog. Polym. Sci.*, **2008**, 33(7), 759-785.

[4] Matyjaszewski, K.; Society, A. C. Controlled/living radical polymerization: from synthesis to materials. Washington, DC: Distributed by Oxford University Press, **2006**.

[5] 凌新龙, 黄继伟, 乐志文, 林海涛. 聚合物分子刷的制备及应用研究进展. *天津工业大学学报*, **2014**, 33(6), 39-44.

[6] Licciardi, M.; Cavallaro, G.; Di Stefano, M.; Fiorica, C.; Giammona, G. Polyaspartamide-graft-polymethacrylate nanoparticles for doxorubicin delivery. *Macromol. Biosci.*, **2011**, 11(3), 445-454.

[7] Feng, C.; Huang, X. Y. Polymer brushes: efficient synthesis and applications. *Acc. Chem. Res.*, **2018**, 51(9), 2314-2323.

[8] Li, Z. L.; Tang, M.; Liang, S.; Zhang, M. Y.; Biesold, G. M.; He, Y. J.; Hao, S. M.; Choi, W.; Liu, Y. J.; Peng, J.; Lin, Z. Q. Bottlebrush polymers: from controlled synthesis, self-assembly, properties to applications. *Prog. Polym. Sci.*, **2021**, 116, 101387.

[9] Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. Controlled/"living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117(20), 5614-5615.

[10] Matyjaszewski, K. Atom transfer radical polymerization (ATRP): current status and future perspectives. *Macromolecules*, **2012**, 45(10), 4015-4039.

[11] Voit, B. Principles of polymerization. by George odian. *Macromol. Chem. Phys.*, **2002**, 203, 2142.

[12] Zhang, Z.; Wang, X. S.; Tam, K. C.; Sèbe, G. A comparative study on grafting polymers from cellulose nanocrystals *via* surface-initiated atom transfer radical polymerization (ATRP) and activator regenerated by electron transfer ATRP. *Carbohydr.*

- Polym.*, **2019**, 205, 322-329.
- [13] Sumerlin, B. S.; Neugebauer, D.; Matyjaszewski, K. Initiation efficiency in the synthesis of molecular brushes by grafting from *via* atom transfer radical polymerization. *Macromolecules*, **2005**, 38 (3), 702-708.
- [14] Zhu, P. C.; Meng, W. D.; Huang, Y. G. Synthesis and antibiofouling properties of crosslinkable copolymers grafted with fluorinated aromatic side chains. *RSC Adv.*, **2017**, 7(6), 3179-3189.
- [15] Choinopoulos, I. Grubbs' and schrock's catalysts, ring opening metathesis polymerization and molecular brushes-synthesis, characterization, properties and applications. *Polymers*, **2019**, 11(2), 298.
- [16] Varlas, S.; Lawrenson, S. B.; Arkinstall, L. A.; O'Reilly, R. K.; Foster, J. C. Self-assembled nanostructures from amphiphilic block copolymers prepared *via* ring-opening metathesis polymerization (ROMP). *Prog. Polym. Sci.*, **2020**, 107, 101278.
- [17] Yin, L. Y.; Liu, L.; Zhang, N. Brush-like polymers; design, synthesis and applications. *Chem. Commun. (Camb)*, **2021**, 57(81), 10484-10499.
- [18] Teo, Y. C.; Xia, Y. Importance of macromonomer quality in the ring-opening metathesis polymerization of macromonomers. *Macromolecules*, **2015**, 48(16), 5656-5662.
- [19] Ouchi, M.; Sawamoto, M. 50th Anniversary perspective: metal-catalyzed living radical polymerization: discovery and perspective. *Macromolecules*, **2017**, 50(7), 2603-2614.
- [20] Neugebauer, D.; Zhang, Y.; Pakula, T.; Sheiko, S. S.; Matyjaszewski, K. Densely-grafted and double-grafted PEO brushes *via* ATRP. A route to soft elastomers. *Macromolecules*, **2003**, 36 (18), 6746-6755.
- [21] Yuan, J.; Müller, A. H. E.; Matyjaszewski, K.; Sheiko, S. S. Molecular Brushes. Polymer Science: A Comprehensive Reference. Amsterdam: Elsevier, **2012**: 199-264.
- [22] Chang, A. B.; Lin, T. P.; Thompson, N. B.; Luo, S. X.; Liberman-Martin, A. L.; Chen, H. Y.; Lee, B.; Grubbs, R. H. Design, synthesis, and self-assembly of polymers with tailored graft distributions. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139 (48), 17683-17693.
- [23] Sun, G. R.; Cho, S.; Clark, C.; Verkhoturov, S. V.; Eller, M. J.; Li, A.; Pavia-Jiménez, A.; Schweikert, E. A.; Thackeray, J. W.; Trefonas, P.; Wooley, K. L. Nanoscopic cylindrical dual concentric and lengthwise block brush terpolymers as covalent preassembled high-resolution and high-sensitivity negative-tone photoresist materials. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135(11), 4203-4206.
- [24] Zhou, C. P.; Zhao, X.; Zhao, X. Y.; Li, H.; Zhang, S. X.; Feng, W.; Zhang, Y. M. Low ice adhesion surfaces based on flexible fluorinated polymers with a polynorbornene backbone. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(47), 53494-53502.
- [25] Ito, S.; Goseki, R.; Ishizone, T.; Hirao, A. Synthesis of well-controlled graft polymers by living anionic polymerization towards exact graft polymers. *Polym. Chem.*, **2014**, 5(19), 5523-5534.
- [26] Gao, H. F.; Matyjaszewski, K. Synthesis of molecular brushes by "grafting onto" method: combination of ATRP and click reactions. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129(20), 6633-6639.
- [27] Fu, K.; Lu, C.; Liu, Y. B.; Zhang, H.; Zhang, B. L.; Zhang, H. P.; Zhou, F. T.; Zhang, Q. Y.; Zhu, B. L. Mechanically robust, self-healing superhydrophobic anti-icing coatings based on a novel fluorinated polyurethane synthesized by a two-step thiol click reaction. *Chem. Eng. J.*, **2021**, 404, 127110.
- [28] Shi, Y.; Cao, X. S.; Gao, H. F. The use of azide-alkyne click chemistry in recent syntheses and applications of polytriazole-based nanostructured polymers. *Nanoscale*, **2016**, 8(9), 4864-4881.
- [29] Obhi, N. K.; Peda, D. M.; Kynaston, E. L.; Seferos, D. S. Exploring the graft-to synthesis of all-conjugated comb copolymers using azide-alkyne click chemistry. *Macromolecules*, **2018**, 51 (8), 2969-2978.
- [30] Lowe, A. B. Thiol-ene "click" reactions and recent applications in polymer and materials synthesis. *Polym. Chem.*, **2010**, 1(1), 17-36.
- [31] Billiet, S.; de Bruycker, K.; Driessen, F.; Goossens, H.; van Speybroeck, V.; Winne, J. M.; du Prez, F. E. Triazolinediones enable ultrafast and reversible click chemistry for the design of dynamic polymer systems. *Nat. Chem.*, **2014**, 6(9), 815-821.
- [32] Qian, T.; Wang, J. J.; Cheng, T. T.; Zhan, X. L.; Zhang, Q. H.; Chen, F. Q. A novel block copolymer with excellent amphiphobicity synthesized *via* ARGET ATRP. *J. Polym. Sci. A*

- Polym. Chem.*, **2016**, 54(13), 2040-2049.
- [33] Hoyle, C. E.; Bowman, C. N. Thiol-ene click chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49(9), 1540-1573.
- [34] Hao, G. F.; Zhu, L. Q.; Yang, W.; Chen, Y. C. Investigation on the film surface and bulk properties of fluorine and silicon contained polyacrylate. *Prog. Org. Coat.*, **2015**, 85, 8-14.
- [35] Sun, X. W.; Wu, C. Q.; Hu, J. H.; Huang, X. Y.; Lu, G. L.; Feng, C. Antifouling surfaces based on fluorine-containing asymmetric polymer brushes: effect of chain length of fluorinated side chain. *Langmuir*, **2019**, 35(5), 1235-1241.
- [36] Xu, B. B.; Liu, Y. J.; Sun, X. W.; Hu, J. H.; Shi, P.; Huang, X. Y. Semifluorinated synergistic nonfouling/fouling-release surface. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9(19), 16517-16523.
- [37] Xu, B. B.; Sun, X. W.; Wu, C. Q.; Hu, J. H.; Huang, X. Y. Construction of catechol-containing semi-fluorinated asymmetric polymer brush via successive RAFT polymerization and ATRP. *Polym. Chem.*, **2017**, 8(48), 7499-7506.
- [38] Shen, Y.; Qiu, X. P.; Shen, J.; Xi, J. Y.; Zhu, W. T. PVDF-g-PSSA and Al₂O₃ composite proton exchange membranes. *J. Power Sources*, **2006**, 161(1), 54-60.
- [39] Kim, Y. W.; Lee, D. K.; Lee, K. J.; Kim, J. H. Single-step synthesis of proton conducting poly(vinylidene fluoride) (PVDF) graft copolymer electrolytes. *Eur. Polym. J.*, **2008**, 44(3), 932-939.
- [40] Que, Y. R.; Huang, Z.; Feng, C.; Yang, Y.; Huang, X. Y. Photoredox-mediated ATRP: a facile method for modification of graphite fluoride and graphene fluoride without deoxygenation. *ACS Macro Lett.*, **2016**, 5(12), 1339-1343.
- [41] Arvanitis, C. D.; Ferraro, G. B.; Jain, R. K. The blood-brain barrier and blood-tumour barrier in brain tumours and metastases. *Nat. Rev. Cancer*, **2020**, 20(1), 26-41.
- [42] Que, Y. R.; Liu, Y. J.; Tan, W.; Feng, C.; Shi, P.; Li, Y. J.; Huang, X. Y. Enhancing photodynamic therapy efficacy by using fluorinated nanoplatfrom. *ACS Macro Lett.*, **2016**, 5(2), 168-173.
- [43] Zhang, Z. J.; Shen, W. W.; Ling, J.; Yan, Y.; Hu, J. J.; Cheng, Y. Y. The fluorination effect of fluoroamphiphiles in cytosolic protein delivery. *Nat. Commun.*, **2018**, 9, 1377.
- [44] Yin, C. F.; Wang, R. N.; Sun, Y.; Li, S.; Zhang, X. K.; Gu, J.; Wu, W.; Jiang, X. Q. The *in vitro* and *in vivo* properties of ringlike polymer brushes. *Nano Today*, **2021**, 41, 101293.
- [45] Wang, R. N.; Yang, S.; Xiao, P. P.; Sun, Y.; Li, J.; Jiang, X. Q.; Wu, W. Fluorination and betaine modification augment the blood-brain barrier-crossing ability of cylindrical polymer brushes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61(19), e202201390.
- [46] Liu, H.; Zhang, S.; Feng, C.; Li, Y. J.; Lu, G. L.; Huang, X. Y. Synthesis and self-assembly of a fluorine-containing amphiphilic graft copolymer bearing a perfluorocyclobutyl aryl ether-based backbone and poly(acrylic acid) side chains. *Polym. Chem.*, **2015**, 6(23), 4309-4318.
- [47] Guazzelli, E.; Masotti, E.; Calosi, M.; Kriebbaum, M.; Uhlig, F.; Galli, G.; Martinelli, E. Single-chain folding and self-assembling of amphiphilic polyethyleneglycol-modified fluorinated styrene homopolymers in water solution. *Polymer*, **2021**, 231, 124107.
- [48] Xu, B. B.; Feng, C.; Huang, X. Y. A versatile platform for precise synthesis of asymmetric molecular brush in one shot. *Nat. Commun.*, **2017**, 8, 333.