

三嵌段聚合离子液体共聚物 PMMA-*b*-PBMA-*b*-PILs 的合成及表征

王俊豪 沈 越 金 妮 李致轩 海智宝 雷良才 李海英*

(辽宁石油化工大学化学化工与环境学部,抚顺 113001)

摘 要 以偶氮二异丁腈为引发剂、S-十二烷基-S'-(α, α' -二甲基- α'' -乙酸)-三硫代碳酸酯为链转移剂,通过可逆加成-断裂链转移自由基聚合(RAFT)方法,制备了聚甲基丙烯酸甲酯 PMMA-CTA 大分子链转移剂,在大分子链转移剂的作用下,依次引发甲基丙烯酸丁酯(BMA)、甲基丙烯酸二甲胺乙酯(DMAEMA)聚合,合成了相对分子质量分布指数为 1.32 的三嵌段共聚物——聚甲基丙烯酸甲酯-*b*-聚甲基丙烯酸丁酯-*b*-聚甲基丙烯酸二甲胺乙酯(PMMA₂₀₅-*b*-PBMA₁₃₆-*b*-PDMAEMA₁₂₈,下标为聚合度),采用核磁共振氢谱仪、傅里叶变换红外光谱仪对共聚物的结构进行了表征。将共聚物与溴代正丁烷发生季铵化反应,再分别与氟硼酸钠(NaBF₄)、双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI)进行阴离子交换,得到含有不同反离子(Br⁻、BF₄⁻、TFSI⁻)的三嵌段聚合离子液体共聚物 PMMA-*b*-PBMA-*b*-PILs。电化学交流阻抗方法测定 PMMA-*b*-PBMA-*b*-PILs 的离子电导率为 1×10^{-2} S/cm。

关键词 可逆加成-断裂链转移自由基聚合,三嵌段聚合物,聚合离子液体嵌段共聚物,交流阻抗,离子电导率

Synthesis and characterization of PMMA-*b*-PBMA-*b*-PILs triblock ionic liquid copolymer

Wang Junhao Shen Yue Jin Ni Li Zhixuan Hai Zhibao Lei Liangcai Li Haiying

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering,
Liaoning Shihua University, Fushun 113001)

Abstract Macro-RAFT agent, poly(methyl methacrylate) was synthesized by reversible addition-fragmentation chain transfer(RAFT) polymerization using S-dodecyl-S'-(α, α' -dimethyl- α'' -acetic acid)-trithiocarbonate as the chain transfer agent, AIBN as the initiator. PMMA₂₀₅-*b*-PBMA₁₃₆-*b*-PDMAEMA₁₂₈ (poly(methyl methacrylate)-*b*-poly(butyl methacrylate)-*b*-poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate) (subscript was polymerization degree), triblock copolymer was synthesized by a sequentially initiating of BMA and DMAEMA, in the presence of macro-RAFT agent. Index of molecular weight distribution of triblock copolymer was 1.32. The triblock copolymer was also characterized by ¹H-NMR and FT-IR. Then, triblock ionic liquid copolymers with different counterion (Br⁻, BF₄⁻, TFSI⁻) were synthesized by the quaternary ammonium reaction with bromobutane and then anion-exchange with Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide (LiTFSI) or sodium fluoborate (NaBF₄). The electroconductivity of triblock ionic liquid copolymers was also studied by AC impedance, PMMA-*b*-PBMA-*b*-PILs membranes showed the ionic conductivity was up to 10^{-3} S/cm at room temperature.

Key words RAFT polymerization, triblock copolymer, block ionic liquid copolymer, alternating current impedance, ionic conductivity

聚合离子液体(PILs)是一类在重复单元中含有离子基团的聚合物,具有优良的离子、气体等传输性能,有望在能量转换或储存器件,如充电电池、燃料电池、太阳能电池等领域^[1-10]得到应用。为改善

PILs 的机械性能和加工性能,可通过嵌段共聚的方法,将 PILs 引入嵌段共聚物结构中,得到聚合离子液体嵌段共聚物(PIL-BCPs)。Schneider 等^[11]利用原子转移自由基聚合,由 2-溴异丁酸乙酯引发苯乙

基金项目:国家自然科学基金(21544008)

作者简介:王俊豪(1994-),男,硕士研究生,主要从事高分子材料合成研究。

联系人:李海英(1962-),女,教授,主要从事高分子材料的合成与功能化研究。

烯(St)、*N*-甲基丙烯酰氧基丁二酰亚胺(MASI)聚合,随后通过大分子修饰反应引入咪唑基团,再与三氟乙酸(TFA)反应得到离子液体嵌段共聚物 PS-*b*-PIL,其电导率达到 1×10^{-4} S/cm,可用于制备燃料电池。Meek 等^[12]使用甲基丙烯酸甲酯(MMA)、1-[(2-甲基丙烯酰氧基)乙基]-丁基咪唑溴(MEBIm-Br)进行可逆加成-断裂链转移自由基聚合(RAFT)反应,合成了一系列离子液体含量不同的嵌段共聚物 PMMA-*b*-PMEBIm-Br,其中 Br⁻ 离子能通过离子交换转换为 OH⁻ 离子。在 80℃ 条件下该系列聚合物电导率随离子液体链段摩尔分数的增加而升高,当 PILs 链段摩尔分数达到 26.5% 时,离子电导率高达 25.01 mS/cm。Wiesener 等^[13]通过开环歧化聚合合成了同时含有疏水、离子液体、亲水链段的 ABC 三嵌段 PILs 共聚物,并研究了不同嵌段序列对共聚物纳米结构和气体(N₂、CO₂、CH₄、H₂)传输的影响。研究表明,链段序列在气体透过率方面有很大差别但在选择性方面差别不大。

在活性聚合方法中,RAFT 聚合因良好的可控性被广泛用于嵌段 PILs 的合成。通过 RAFT 聚合方法首先合成含有刚性链段聚甲基丙烯酸酯(PMMA)、柔性链段聚甲基丙烯酸丁酯(PBMA)、功能性链段聚甲基丙烯酸二甲胺乙酯(PDMAEMA)的三嵌段共聚物 PMMA-*b*-PBMA-*b*-PDMAEMA。PMMA-*b*-PBMA-*b*-PDMAEMA 通过季铵化和离子交换反应得到分别含有 Br⁻、BF₄⁻、双三氟甲烷磺酰亚胺根(TFSI⁻)的三嵌段聚合离子液体共聚物 PMMA-*b*-PBMA-*b*-PILs,采用电化学交流阻抗方法研究了该共聚物的离子电导率。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

MMA、甲基丙烯酸丁酯(BMA)、甲基丙烯酸二甲胺乙酯(DMAEMA),均为分析纯,购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,使用前经 Al₂O₃ 柱纯化后通氮气脱氧。溴代正丁烷、双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI),均为分析纯,购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。偶氮二异丁腈(AIBN)、氟硼酸钠(NaBF₄),均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。AIBN 使用前在乙醇中重结晶 2 次。

凝胶渗透色谱仪(GPC, PL-GPC50 型, A Varian, Inc. Company),以四氢呋喃(THF)为流动相,柱温 35℃,聚苯乙烯为标样;核磁共振氢谱仪(¹H-NMR, AVANCE 600 型,瑞士 Bruker 公司),以氘代氯仿

为溶剂,四甲基硅烷为内标物;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, iS50 型,美国 PE 公司),扫描次数 32 次,分辨率为 4 cm⁻¹;差示扫描热量仪(DSC, Q20 型,美国 TA 公司),氮气氛围,温度 -20~150℃,升温速率 10℃/min。电化学工作站(CHI604E 型,上海辰华仪器有限公司),测量频率为 1~100 kHz,交流振幅为 5 mV。

1.2 实验方法

1.2.1 聚甲基丙烯酸甲酯 PMMA-CTA 大分子链转移剂的合成

根据文献[14]合成转移剂 *S*-十二烷基-*S'*-(α, α' -二甲基- α'' -乙酸)-三硫代碳酸酯链(DDMAT)。称取 DDMAT 0.1457 g (0.4 mmol)、AIBN 0.0328 g (0.2 mmol)放入聚合管中,抽真空/充氮气 3 次,加入脱除溶解氧的 MMA 6 g (0.06 mol)和甲苯 6 mL,搅拌均匀后置于 70℃ 油浴中反应 8 h。反应结束后加入少量 THF 稀释,在甲醇中沉淀除去残余的单体和溶剂,重复溶解/沉淀 2 次,过滤后在 50℃ 真空干燥箱中干燥至恒重,得到淡黄色粉末。

1.2.2 二嵌段共聚物 PMMA-*b*-PBMA-CTA 的合成

称取大分子链转移剂 PMMA-CTA 1 g (0.06 mmol)、AIBN 4.9 mg (0.03 mmol)放入聚合管中,抽真空/充氮气 3 次,加入脱除溶解氧的 BMA 1.2 g (9 mmol)和甲苯 5 mL,搅拌均匀后置于 60℃ 油浴中反应 22 h。反应结束后在无水甲醇中沉淀,重复溶解/沉淀 2 次,过滤后在 50℃ 真空干燥箱中干燥至恒重,得到淡黄色固体。

1.2.3 三嵌段共聚物 PMMA-*b*-PBMA-*b*-PDMAEMA 的合成

称取 PMMA-*b*-PBMA-CTA 1.0 g (0.025 mmol)、AIBN 2.1 mg (0.013 mmol),放入聚合管中,抽真空/充氮气 3 次。加入脱除溶解氧的 DMAEMA 1 g (6.4 mmol)和甲苯 8 mL,搅拌均匀后于 60℃ 油浴中反应 24 h。反应结束后,在石油醚中沉淀,重复溶解/沉淀 2 次,离心,在 50℃ 真空干燥箱中干燥至恒重,得到淡黄色固体。

1.2.4 三嵌段聚合离子液体共聚物 PMMA-*b*-PBMA-*b*-PILs 的合成

称取 PMMA-*b*-PBMA-*b*-PDMAEMA 0.6 g (0.01 mmol)放入 3 个圆底烧瓶(各 0.2 g),抽真空/充氮气 3 次。抽取脱氧后的 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)加入 3 个圆底烧瓶中(记为 1、2、3),待聚合物完全溶解,分别向 3 个烧瓶中加入脱氧后的溴代正丁烷(1 g, 7 mmol),于 70℃ 油浴中反应 24 h。反应

结束后,取 1 号瓶冷却至室温,沉淀干燥至恒重,得到白色固体;向 2 号瓶中加入 0.2g (1.8mmol) NaBF_4 继续于 50℃ 反应 8h,反应结束后在乙酸乙酯中沉淀,干燥至恒重;向 3 号瓶中加入 0.2g (0.7mmol) LiTFSI 于 50℃ 反应 8h,反应结束后在乙酸乙酯中沉淀,干燥至恒重。

1.2.5 聚合物电解质膜的制备及离子电导率测试

金电极经 Al_2O_3 抛光后置于王水 [$\text{V}(\text{H}_2\text{SO}_4)$: $\text{V}(\text{HNO}_3)=1:3$] 中超声 30min,再用蒸馏水清洗。称取 0.03g 所得聚合物,将其溶于 0.5mL DMF 溶液中。用滴管在电极表面滴 2 滴配制的溶液,然后置于 100℃ 烘箱中干燥 24h,得到聚合物电解质膜,用漆膜测厚仪测得薄膜厚度约为 0.5mm。

采用三电极体系,利用 CHI604E 型电化学工作站测量聚合物电解质膜的交流阻抗,电导率计算方法见式(1)。

$$\sigma = \frac{l}{A \cdot R} \quad (1)$$

式中, σ 为电导率, S/cm; l 为聚合物电解质膜厚度, cm; R 为所测聚合物电解质膜电阻, Ω ; A 为电极面积, cm^2 。

2 结果与讨论

2.1 PMMA-*b*-PBMA-*b*-PILS 的反应过程

在 70℃ 条件下,以 AIBN 为引发剂、DDMAT 为链转移剂调控 MMA 进行 RAFT 聚合,得到相对分子质量分布较窄的 PMMA-CTA。在 60℃ 条件下,以 PMMA-CTA 为大分子链转移剂、AIBN 为引发剂,依次引发 BMA、DMAEMA 聚合,得到三嵌段共聚物 PMMA-*b*-PBMA-*b*-PDMAEMA。将嵌段共聚物与溴代正丁烷发生季铵化反应,得到反离子为 Br^- 的聚合离子嵌段共聚物,再分别于 NaBF_4 、 LiTFSI 进行离子交换,最终得到反离子分别为 Br^- 、 BF_4^- 、 TFSI^- 的三嵌段聚合离子液体共聚物 PMMA-*b*-PBMA-*b*-PILS。

2.2 聚合物的 GPC 表征

图 1 为 PMMA-CTA、PMMA-*b*-PBMA-CTA 以及 PMMA-*b*-PBMA-*b*-PDMAEMA 的 GPC 谱图。由图可知,PMMA-CTA 的峰形对称(见曲线 a),相对分子质量(见表 1)为 16800g/mol,相对分子质量分布指数(PDI)较窄(为 1.48),可见 DDMAT 对 MMA 聚合反应的可控性良好。与 PMMA-CTA 相比,二嵌段共聚物 PMMA-*b*-PBMA-CTA(见曲线 b)的相对分子质量为 28000g/mol, PDI 降为 1.36,

说明扩链后的二嵌段共聚物的分布较为均一,反应仍具有明显可控特征。以二嵌段共聚物 PMMA-*b*-PBMA-CTA 作为大分子链转移剂,加入单体 DMAEMA 反应后,所得三嵌段共聚物 PMMA-*b*-PBMA-*b*-PDMAEMA 的 GPC 谱图见曲线 c。由表 1 可知,PMMA-*b*-PBMA-*b*-PDMAEMA 相对分子质量为 39600g/mol, PDI 为 1.32,说明反应同样具有良好的可控性。根据三嵌段共聚物各链段的相对分子质量计算出各链段的聚合度分别为 168、79 和 74,三嵌段共聚物可以表示为 $\text{PMMA}_{168}\text{-}b\text{-PBMA}_{79}\text{-}b\text{-PDMAEMA}_{74}$ (下标为聚合度)。

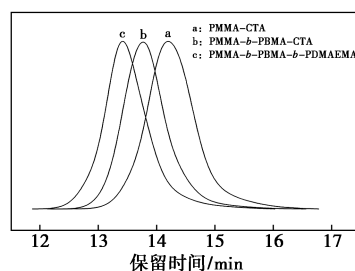


图 1 聚合物的 GPC 谱图

2.3 聚合物的 ^1H -NMR 分析

图 2 为聚合物的 ^1H -NMR 谱图。从 PMMA-CTA 的 ^1H -NMR 谱图(见曲线 a)可以看出,在化学位移 $\delta=3.60$ 处出现与酯键氧直接相连的甲基氢— $\text{COO}-\text{CH}_3$ (H2) 的共振峰;主链上亚甲基氢— CH_2- (H0) 的共振峰位于 $\delta=1.75\sim 2.0$ 、 1.44 处;与主链上直接相连的甲基氢— CH_3 (H1) 的共振峰位于 $\delta=0.8\sim 1.1$ 处;与链转移剂硫原子相连的亚甲基— CH_2- 上的氢质子共振峰位于 $\delta=3.75$ 处,由亚甲基氢 (H13) 与酯甲基氢— $\text{COO}-\text{CH}_3$ (H2) 的积分值,可计算出 PMMA-CTA 的相对分子质量为 20500g/mol(由核磁共振氢谱仪测试)。从 PMMA-*b*-PBMA-CTA 谱图(见曲线 b)中除了观察到与 PMMA-CTA 相同的吸收峰外,在 $\delta=3.94$ 处还出现了 BMA 结构单元中与酯键氧直接相连的 α -亚甲基氢质子(H4)的共振峰;在 $\delta=1.29\sim 1.71$ 处出现的共振峰归属于 BMA 结构单元中位于氧原子 β -和 γ -位的亚甲基氢质子(H6、H7)等。与 PMMA-*b*-PBMA-CTA 谱图相比,PMMA-*b*-PBMA-*b*-PDMAEMA(见曲线 c)在 $\delta=4.09$ 处的共振峰为 DMAEMA 结构单元中与酯键氧直接相连的 α -亚甲基氢质子(H9)的共振峰; $\delta=2.31$ 处的强峰为 DMAEMA 中 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 的特征吸收峰(H11); $\delta=2.60$ 处的吸收峰为 DMAEMA 的 NCH_2 的特征吸收峰(H10)。通过比较氢质子 H2、H4、H9 的积分

面积,可计算出嵌段共聚物 PMMA-*b*-PBMA 和 PMMA-*b*-PBMA-*b*-PDMAEMA 的相对分子质量分别为 39900,60000g/mol,与理论设计值相近(见表 1),说明聚合过程可控。通过计算求出嵌段共聚物中 MMA、BMA、DMAEMA 的摩尔分数分别为 0.44、0.29、0.27。三嵌段重复单元的聚合度分别为 205、136 和 128,因此三嵌段共聚物可以表示为 PMMA₂₀₅-*b*-PBMA₁₃₆-*b*-PDMAEMA₁₂₈(下标为聚合度)。

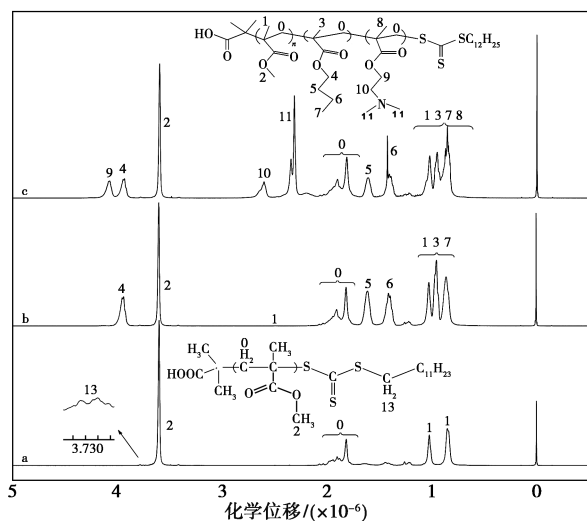


图 2 聚合物的 ¹H-NMR 谱图

[(a)PMMA-CTA;(b)PMMA-*b*-PBMA-CTA;
(c)PMMA-*b*-PBMA-*b*-PDMAEMA]

表 1 聚合物相对分子质量及相对分子质量分布指数

聚合物	$M_{n,th}/$ ($g \cdot mol^{-1}$)	$M_{n,NMR}/$ ($g \cdot mol^{-1}$)	$M_{n,GPC}/$ ($g \cdot mol^{-1}$)	PDI
PMMA-CTA	15000	20500	16800	1.48
PMMA- <i>b</i> -PBMA-CTA	30000	39900	28000	1.36
PMMA- <i>b</i> -PBMA- <i>b</i> - PDMAEMA	50000	60000	39600	1.32

注: $M_{n,th}$ 为设计相对分子质量; $M_{n,NMR}$ 为核磁共振氢谱测得的相对分子质量; $M_{n,GPC}$ 为凝胶渗透色谱测得的相对分子质量。

2.4 聚合物的 FT-IR 分析

图 3 为聚合物的 FT-IR 谱图。从 PMMA-CTA 的 FT-IR 谱图可以看出:位于 $2996cm^{-1}$ 、 $2951cm^{-1}$ 处的峰分别归属于饱和甲基、亚甲基的碳氢伸缩振动峰; $1732cm^{-1}$ 处出现明显的酯羰基伸缩振动峰;位于 $1449cm^{-1}$ 、 $1388cm^{-1}$ 处的峰归属于 MMA 结构单元中甲基与亚甲基的弯曲振动峰;位于 $1149cm^{-1}$ 、 $1242cm^{-1}$ 处的峰归属于酯键—(C=O)O—C—的特征伸缩振动峰;位于 $990cm^{-1}$ 处的

峰是聚合物链端三硫代碳酸酯中 C=S 的伸缩振动峰;位于 $841cm^{-1}$ 处的峰归属于聚合物链端三硫代碳酸酯中 C—S—C 的伸缩振动峰;位于 $750cm^{-1}$ 处的峰是聚合物链端三硫代碳酸酯中的一(CH₂)₁₀—的水平摇摆振动峰,与 PMMA 的特征基团频率相一致。从 PMMA-*b*-PBMA-CTA 的结构中可以发现,共聚物中 2 种结构单元只有侧链 MMA 的甲氧基与 BMA 的丁氧基结构不同,对比 PMMA-CTA 和 PMMA-*b*-PBMA-CTA 谱图发现两者多数谱峰相似,较明显的区别在饱和 C—H 的伸缩振动基团频率区。从 PMMA-CTA 谱图中观察到的峰主要是甲基的反对称($2996cm^{-1}$)与对称($2951cm^{-1}$)伸缩振动引起的吸收峰,在 PMMA-*b*-PBMA-CTA 谱图中,位于 $2988cm^{-1}$ 、 $2959cm^{-1}$ 、 $2932cm^{-1}$ 、 $2874cm^{-1}$ 、 $2851cm^{-1}$ 处出现了由共聚物甲基、亚甲基等饱和 C—H 的反对称与对称伸缩振动引起的特征吸收峰,间接说明成功合成了二嵌段大分子引发剂。与 PMMA-*b*-PBMA-CTA 相比,PMMA-*b*-PBMA-*b*-PDMAEMA 在 $2822cm^{-1}$ 和 $2771cm^{-1}$ 处出现了氮甲基 C—H 伸缩振动吸收峰。因此,从 FT-IR、¹H-NMR 与 GPC 的表征结果可知,成功合成了三嵌段共聚物 PMMA-*b*-PBMA-*b*-PDMAEMA。

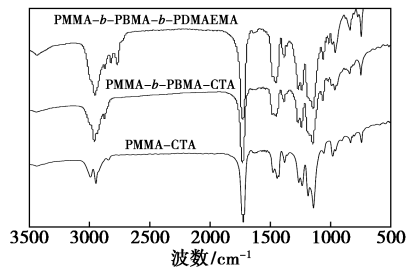


图 3 聚合物的 FT-IR 谱图

2.5 聚合物的 DSC 分析

聚合物的 DSC 曲线图见图 4。由图可见:PMMA(见曲线 a)的玻璃化转变温度为 $108.83^{\circ}C$;PDMAEMA(见曲线 d)的玻璃化转变温度为

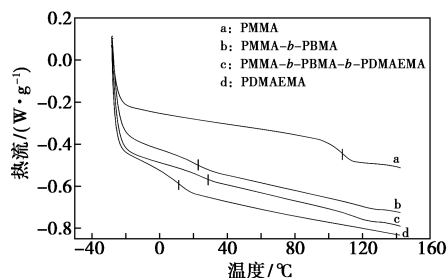


图 4 聚合物的 DSC 曲线图

12.04℃; PMMA-*b*-PBMA(见曲线 b)的玻璃化转变温度为 30.09℃; 加入第三段组分后, PMMA-*b*-PBMA-*b*-PDMAEMA(见曲线 c)的玻璃化转变温度为 26.74℃。DSC 分析再次证明存在三嵌段结构。

2.6 PMMA-*b*-PBMA-*b*-PILS 的 FT-IR 表征

图 5 为 PMMA-*b*-PBMA-*b*-PDMAEMA(a)、PMMA-*b*-PBMA-*b*-PDMAEMA(Bu)Br[对 BCP 季氨化后的产物, 反离子为 Br⁻](b)、PMMA-*b*-PBMA-*b*-PDMAEMA(Bu)BF₄[对 BCP(Bu)Br 进行离子交换得到反离子为 BF₄⁻的三嵌段 PILs](c)、PMMA-*b*-PBMA-*b*-PDMAEMA(Bu)TFSI[对 BCP(Bu)Br 进行离子交换得到反离子为 TFSI⁻的三嵌段 PILs](d)的 FT-IR 谱图。由图可知: 曲线(b)中除了观察到与曲线(a)相同的吸收峰外, 位于 1732cm⁻¹处的羰基峰由于季铵化反应的发生向高频方向移动, 在 1731cm⁻¹、1625cm⁻¹处分裂为 2 个峰, 证实了 PMMA-*b*-PBMA-*b*-PDMAEMA(Bu)Br 的存在; 曲线(c)除了观察到与曲线(b)相同的吸收峰外, 在 1034cm⁻¹和 1084cm⁻¹处明显观察到 BF₄⁻基团的特征峰, 证实了 PMMA-*b*-PBMA-*b*-PDMAEMA(Bu)BF₄的存在; 曲线(d)除了观察到与曲线(a)相同的吸收峰外, 在 1352cm⁻¹、1189cm⁻¹、1059cm⁻¹处观察到 TFSI 阴离子的吸收峰, 证实了 PMMA-*b*-PBMA-*b*-PDMAEMA(Bu)TFSI 的存在。FT-IR 谱图分析证明成功合成了分别含有反离子 Br⁻、BF₄⁻、TFSI⁻的三嵌段聚合离子液体共聚物 PMMA-*b*-PBMA-*b*-PILS。

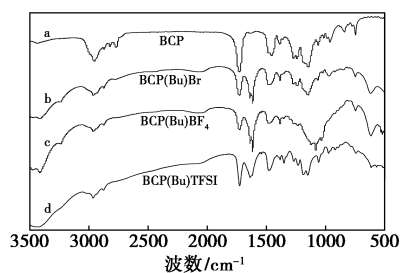


图 5 PMMA-*b*-PBMA-*b*-PDMAEMA(a)、PMMA-*b*-PBMA-*b*-PDMAEMA(Bu)Br(b)、PMMA-*b*-PBMA-*b*-PDMAEMA(Bu)BF₄(c)、PMMA-*b*-PBMA-*b*-PDMAEMA(Bu)TFSI(d)的 FT-IR 谱图

(注: PMMA-*b*-PBMA-*b*-PDMAEMA 简称为 BCP; PMMA-*b*-PBMA-*b*-PDMAEMA(Bu)Br 简称为 BCP(Bu)Br; PMMA-*b*-PBMA-*b*-PDMAEMA(Bu)BF₄ 简称为 BCP(Bu)BF₄; PMMA-*b*-PBMA-*b*-PDMAEMA(Bu)TFSI 简称为 BCP(Bu)TFSI, 以下同。)

2.7 PMMA-*b*-PBMA-*b*-PILS 的电导率测定

图 6 为 PMMA-*b*-PBMA-*b*-PDMAEMA(a)、PMMA-*b*-PBMA-*b*-PDMAEMA(Bu)Br、PMMA-*b*-PBMA-*b*-PDMAEMA(Bu)BF₄、PMMA-*b*-PBMA-*b*-PDMAEMA(Bu)TFSI 的交流阻抗谱图。高频区与实轴的交点处为聚合物的内阻。由图可知, PMMA-*b*-PBMA-*b*-PDMAEMA 的内阻为 2010Ω; PMMA-*b*-PBMA-*b*-PDMAEMA(Bu)Br 的内阻为 1060Ω; PMMA-*b*-PBMA-*b*-PDMAEMA(Bu)BF₄ 的内阻为 250Ω, PMMA-*b*-PBMA-*b*-PDMAEMA(Bu)TFSI 的内阻为 160Ω, 根据公式(1)计算出 PMMA-*b*-PBMA-*b*-PDMAEMA(Bu)TFSI 的离子电导率可达 1×10^{-2} S/cm。与 PMMA-*b*-PBMA-*b*-PDMAEMA 相比, PMMA-*b*-PBMA-*b*-PILS 电导率明显增加, 主要是因为 PIL-BCPs 中存在离子源, 有效增加聚合物电解质膜中载流子数量, 有利于离子的传输, 使聚合物的电导率明显增加。通过对比发现反离子为 TFSI 阴离子的 PIL-BCP 有较大的离子电导率。这可能是因为 TFSI 阴离子有较强的电荷离域性, 因而具有较高的柔性, 利于离子的传输。通过对合成的 PMMA-*b*-PBMA-*b*-PILS 形态的调控(自组装), 可从结构方面进一步提高共聚物的电导率。

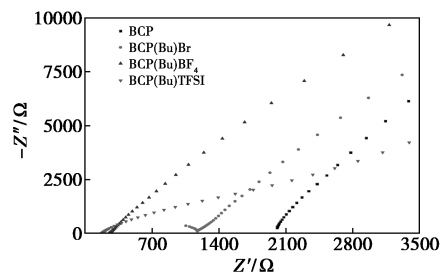


图 6 PMMA-*b*-PBMA-*b*-PDMAEMA、PMMA-*b*-PBMA-*b*-PDMAEMA(Bu)Br、PMMA-*b*-PBMA-*b*-PDMAEMA(Bu)BF₄、PMMA-*b*-PBMA-*b*-PDMAEMA(Bu)TFSI 的交流阻抗谱图

(注: Z' 为组成电极交流阻抗的实部; Z'' 为组成电极交流阻抗的虚部。)

3 结论

(1) 通过 RAFT 聚合方法制备了 PIL-BCPs, RAFT 法能够调控聚合物的相对分子质量得到不同链段比例的聚合产物。

(2) 通过 RAFT 方法合成了含有刚性链段、柔性链段、功能性链段的三嵌段共聚物 PMMA₂₀₅-*b*-

PBMA₁₃₆-*b*-PDMAEMA₁₂₈, 共聚物相对分子质量分布较窄(PDI=1.32)。

(3) 通过对 PMMA₂₀₅-*b*-PBMA₁₃₆-*b*-PDMAEMA₁₂₈ 离子化得到分别含有 Br⁻、BF₄⁻、TFSI⁻ 反离子的三嵌段聚合离子液体共聚物 PMMA-*b*-PBMA-*b*-PILs, 室温下共聚物电导率可达到 1×10^{-2} S/cm。

(4) 在一定条件下, 通过大分子自组装, PMMA-*b*-PBMA-*b*-PILs 有望形成一定的有序纳米结构(棒状、片状、囊泡状、双连续)。当自组装形成三维长程双连续结构时, PILs 链段在材料中形成连续的离子传输通道能够提高材料的导电性能; 中性的高分子链段构成复合材料的骨架可为材料提供良好的机械性能用于固体电解质。

参考文献

- [1] Shaplov A S, Marcilla R, Mecerreyes D. Recent advances in innovative polymer electrolytes based on poly(ionic liquid)s[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 175(3): 18-34.
- [2] Qian W, Texter J, Yan F. Frontiers in poly(ionic liquid)s: syntheses and applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(4): 1124.
- [3] Zhao J, Deng C L, Du S L, et al. Synergistic flame-retardant effect of halloysite nanotubes on intumescent flame retardant in LDPE[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(7): 2540-2540.
- [4] Li M, Wang L, Yang B, et al. Facile preparation of polymer electrolytes based on the polymerized ionic liquid poly((4-vinylbenzyl) trimethylammonium bis(trifluoromethanesulfonylimide)) for lithium secondary batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 123(10): 296-302.
- [5] Yin K, Zhang Z, Yang L, et al. An imidazolium-based polymerized ionic liquid via novel synthetic strategy as polymer electrolytes for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 258(258): 150-154.
- [6] Wojnarowska Z, Knapik J, Diaz M, et al. Conductivity mecha-

nism in polymerized imidazolium-based protic ionic liquid [HSO₃-BVIm][OTf]; dielectric relaxation studies[J]. *Macromolecules*, 2014, 47(12): 4056-4065.

- [7] Diaz M, Ortiz A, Vilas M, et al. Performance of PEMFC with new polyvinyl-ionic liquids based membranes as electrolytes[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(8): 3970-3977.
- [8] Chi W S, Koh J K, Ahn S H, et al. Highly efficient I₂-free solid-state dye-sensitized solar cells fabricated with polymerized ionic liquid and graft copolymer-directed mesoporous film[J]. *Electrochemistry Communications*, 2011, 13(12): 1349-1352.
- [9] Wang G, Wang L, Zhuo S, et al. An iodine-free electrolyte based on ionic liquid polymers for all-solid-state dye-sensitized solar cells[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(9): 2700-2702.
- [10] Rong Y, Ku Z, Xu M, et al. Efficient monolithic quasi-solid-state dye-sensitized solar cells based on poly(ionic liquids) and carbon counter electrodes[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(18): 9271-9274.
- [11] Schneider Y, Modestino M A, McCulloch B L, et al. Ionic conduction in nanostructured membranes based on polymerized protic ionic liquids[J]. *Macromolecules*, 2013, 46(4): 1543-1548.
- [12] Meek K M, Sharick S, Ye Y, et al. Bromide and hydroxide conductivity-morphology relationships in polymerized ionic liquid block copolymers[J]. *Macromolecules*, 2015, 48(14): 4850-4862.
- [13] Wiesenauer E F, Nguyen P T, Newell B S, et al. Imidazolium-containing, hydrophobic-ionic-hydrophilic ABC triblock copolymers: synthesis, ordered phase-separation, and supported membrane fabrication[J]. *Soft Matter*, 2013, 9(33): 7923-7927.
- [14] Lai J T, Debby Filla A, Shea R. Functional polymers from novel carboxyl-terminated trithiocarbonates as highly efficient RAFT agents[J]. *Macromolecules*, 2002, 35(18): 6754-6756.

收稿日期: 2017-06-30

修稿日期: 2018-11-04

(上接第 127 页)

- [7] Jia Z, Wu G. Metal-organic frameworks based mixed matrix membranes for pervaporation[J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2016, 235: 151-159.
- [8] Cravillon J, Münzer S, Lohmeier S J, et al. Rapid room-temperature synthesis and characterization of nanocrystals of a prototypical zeolitic imidazolate framework[J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(8): 1410-1412.
- [9] Liu J, Chen J, Zhan X, et al. Preparation and characterization of ZSM-5/PDMS hybrid pervaporation membranes: laboratory results and pilot-scale performance[J]. *Separation & Purification Technology*, 2015, 150: 257-267.
- [10] 周杨. ZIF-8/GO 复合材料的制备及其对二氯甲烷气体吸附性

能的研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2016.

- [11] 李耀. 金属有机骨架材料 ZIF-8 的制备及吸附性能研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2015.
- [12] Ding C, Zhang X, Li C, et al. ZIF-8 incorporated polyether block amide membrane for phenol permselective pervaporation with high efficiency[J]. *Separation & Purification Technology*, 2016, 166: 252-261.
- [13] Amirilargani M, Sadatnia B. Poly(vinyl alcohol)/zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8) mixed matrix membranes for pervaporation dehydration of isopropanol[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 469(11): 1-10.

收稿日期: 2017-11-21

修稿日期: 2018-12-25