

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.06.003

两种离子液体嵌段共聚物的合成及其离子传导性表征

柳泽宇,程曼芳,王文清,杨岩,王杰,李宗育,雷良才,李海英

(辽宁石油化工大学石油化工学院,辽宁抚顺 113001)

摘要:采用可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合技术合成了分子量分布窄(1.60)且带有—PhCH₂Cl侧基线型三嵌段共聚物——聚甲基丙烯酸甲酯-b-聚对乙烯基苄基氯-b-聚苯乙烯[P(MMA-b-VBC-b-St)],然后经1-甲基咪唑(NMIm)季铵化及锂离子盐(LiTFSI)进行阴离子交换,分别制得两种离子液体嵌段共聚物P(MMA-b-VBImCl-b-St)和P(MMA-b-VBImTFSI-b-St)。利用傅里叶变换红外光谱仪、核磁共振氢谱仪、凝胶色谱仪对其结构进行了确认。通过交流阻抗技术考察了两种离子液体嵌段共聚物的离子导电性能,它们的离子电导率分别为 5.42×10^{-4} S/cm和 1.54×10^{-3} S/cm。结果表明,由于引入了电荷离域性更强的TFSI⁻反离子,P(BMA-b-VBImTFSI-b-St)的电导率显著高于P(BMA-b-VBImCl-b-St)。

关键词:离子液体嵌段共聚物;离子电导率;可逆加成-断裂链转移聚合;季铵化;阴离子交换

中图分类号: TQ314.24+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)06-0016-05

Synthesis of Two Ionic Liquid Block Copolymers and Characterization of Ionic Conductivity

Liu Zeyu, Cheng Manfang, Wang Wenqing, Yang Yan, Wang Jie, Li Zongyu, Lei Liangcai, Li Haiying

(School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China)

Abstract: A linear triblock copolymer poly(methyl methacrylate)-b-poly(p-vinyl benzyl chloride)-b-polystyrene [P(MMA-b-VBC-b-St)] whose molecular weight distribution index is 1.60 and having —PhCH₂Cl side groups was synthesized by reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization technique. Two ionic liquid copolymers, P(MMA-b-VBImCl-b-St) and P(MMA-b-VBImTFSI-b-St), were synthesized from the linear triblock copolymer by the quaternary ammonium reaction of the triblock with 1-methylimidazole (NMIm) and then the anion-exchange with lithium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide (LiTFSI). Their structures were confirmed by ¹H-NMR, FTIR and GPC. The ionic conducting properties of P(MMA-b-VBImCl-b-St) and P(MMA-b-VBImTFSI-b-St) were investigated by AC impedance technology and their conducting rate were 5.42×10^{-4} S/cm and 1.54×10^{-3} S/cm, respectively. The results show that the conductivity of P(BMA-b-VBImTFSI-b-St) is significantly higher than that of P(BMA-b-VBImCl-b-St) due to the introduction of TFSI⁻ ionics with stronger ionic charge delocalization.

Keywords: ionic liquid block copolymer; ionic conducting rate; reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization; quaternary ammonium reaction; anion-exchange

集离子液体与聚合物材料的特性于一体的离子液体嵌段聚合物,具有优异的化学稳定性、可成膜性、离子导电性及高模量等特性^[1-3],有望被作为固体电解质应用于电化学器件等领域^[4-5]。

对乙烯基苄基氯(VBC)具有2个反应活性点,即双键与反应性苄基氯^[6-7],可以结合活性/可控自由基技术将其与其它单体共聚得到嵌段聚合物^[8-9],

在此基础上利用苄基氯的季铵化反应对聚合物进行化学修饰^[10],可得到功能化离子液体嵌段共聚物。离子电导率是离子液体嵌段共聚物的重要特性,可以通过电荷离域性更强的双(三氟甲磺酰亚胺)反离子(TFSI⁻)与离子液体嵌段共聚物进行阴离子交换,使离子液体嵌段共聚物材料的导电性进一步提高^[11]。沈越等^[12]利用可逆加成-断裂链转移聚合

基金项目: 国家自然科学基金项目(21544008)

通信作者: 李海英,博士,教授,主要从事高分子材料合成及功能化研究

收稿日期: 2021-03-15

引用格式: 柳泽宇,程曼芳,王文清,等. 两种离子液体嵌段共聚物的合成及其离子传导性表征[J]. 工程塑料应用,2021,49(6): 16-20.

Liu Zeyu, Cheng Manfang, Wang Wenqing, et al. Synthesis of two ionic liquid block copolymers and characterization of ionic conductivity[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(6): 16-20.

(RAFT) 技术合成了聚甲基丙烯酸正丁酯-b-聚对乙烯基苄基氯-b-聚苯乙烯 [P(BMA-b-VBC-b-St)] 三嵌段共聚物,经 1-甲基咪唑季铵化得到含离子液体的嵌段共聚物,该共聚物的离子电导率达到 10^{-3} S/cm。Liao Xiaofeng 等^[13] 采用乳液共聚法合成了对乙烯基苄基氯与苯乙烯的无规共聚物 P(VBC-co-St),该聚合物经过离子化后可用于制备阴离子交换膜,该膜在 60℃ 下离子电导率达 10^{-2} S/cm。

笔者采用 RAFT 技术,以三硫代碳酸酯为聚合反应链转移剂,偶氮二异丁腈为引发剂合成了带有一- PhCH_2Cl 侧基的线型三嵌段共聚物聚甲基丙烯酸甲酯-b-聚对乙烯基苄基氯-b-聚苯乙烯 [P(MMA-b-VBC-b-St)],再经 1-甲基咪唑季铵化后与锂离子盐进行阴离子交换,分别制得两种离子液体嵌段共聚物 P(MMA-b-VBImCl-b-St) 和 P(MMA-b-VBImTFSI-b-St)。

1 实验部分

1.1 原材料

二甲基亚砜 (DMSO)、四氢呋喃 (THF)、2,2'-偶氮二异丁腈 (AIBN): 分析纯,上海泰坦公司;

甲苯、甲基丙烯酸甲酯 (MMA): 分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

VBC、苯乙烯 (St)、双三氟甲烷磺酰亚胺锂 (LiTFSI)、1-甲基咪唑 (NMI): 分析纯,上海阿拉丁公司;

链转移剂 S-十二烷基-S'-(α , α' -二甲基- α'' -乙酸) 三硫代碳酸酯 (DDMAT): 根据文献^[14] 自制。

其中单体 MMA, VBC, St 均经过碱性氧化铝色柱去除阻聚剂,通氮气除去溶解氧冷藏备用。AIBN 在乙醇中重结晶两次,干燥后保存备用。

1.2 仪器及设备

凝胶色谱 (GPC) 仪: PL-GPC-50 型,英国 PL 公司;

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: NICOLET iS50 型,美国 Thermo Fisher 公司;

核磁共振氢谱 (^1H -NMR) 仪: AVANCE III HD 400 型,瑞士 Bruker BioSpin 公司;

电化学分析仪: CHI604E 型,上海辰华仪器有限公司。

1.3 共聚物的合成

(1) P(MMA-b-VBC-b-St) 的合成。

在 100 mL 聚合试管中依次加入 DDMAT

0.1823 g (0.5 mmol) 和 AIBN 0.0164 g (0.1 mmol),于真空线上重复抽真空 / 充氮气 3 次,加入赶除溶解氧的 MMA 5.00 g (0.05 mol) 和甲苯 10 mL,于 70℃ 油浴反应 10 h。待反应完后通空气冷却,用工业甲醇层析,将残余单体和溶剂除去,减压抽滤后真空干燥得淡黄色固体 PMMA 4.5 g,产率 90 %。

称取 PMMA 1.65 g (0.1 mmol) 溶解于 4 mL 甲苯,再依次加入 AIBN 0.00328 g (0.02 mmol),VBC 3 g (19.74 mmol),通氮气除去溶解氧,于 70℃ 油浴反应 12 h。待反应完后通空气冷却,用工业甲醇层析,将残余单体和溶剂除去,减压抽滤后真空干燥得淡黄色固体 P(MMA-b-VBC) 2 g,产率 66 %。

称取 P(MMA-b-VBC) 1.8 g (0.079 mmol) 溶解于 2 mL 甲苯,再依次加入 AIBN 0.0026 g (0.0158 mmol),St 1.5 g (14.42 mmol),通氮气除去溶解氧,于 70℃ 油浴反应 12 h。待反应完成后通空气冷却,用工业甲醇层析,除去残余单体和溶剂,减压抽滤后真空干燥得淡黄色固体 P(MMA-b-VBC-b-St) 0.9 g,产率 60 %。

(2) P(MMA-b-VBImTFSI-b-St) 的合成。

在圆底烧瓶内加入 0.5 g (0.015 mmol) P(MMA-b-VBC-b-St),在真空线上重复抽真空 / 充氮气 3 次。量取脱氧后的 THF 5 mL 加入到圆底烧瓶中,搅拌等到聚合物完全溶解,加入脱氧后的 NMI 0.3 g (3.6 mmol),60℃ 油浴中反应 24 h。反应结束后,加入 0.3 g (0.11 mmol) LiTFSI,在 50℃ 下反应 12 h,反应结束后在乙醚中层析,真空干燥得到 P(MMA-b-VBImTFSI-b-St)。

1.4 测试与表征

分子参数分布采用 GPC 测定,以聚苯乙烯为仪器标样,色谱纯四氢呋喃为仪器流动相,流速为 1.0 mL/min。

FTIR 分析: 样品以分析纯 KBr 研磨压片,扫描次数为 32 次。

^1H -NMR 分析: 以氘代氯仿 (CDCl_3) 为溶剂,四甲基硅烷 (TMS) 为内标物。

离子传导性用电化学分析仪测量,以金盘电极为工作电极,铂盘为辅助电极,甘汞电极为参比电极。金电极先经氧化铝 Al_2O_3 抛光,然后依次于王水和去离子水中分别超声 0.5 h。称取 30 mg 实验所得离子液体嵌段共聚物,将其溶于 0.5 mL 的 DMSO 中。用滴管滴 2 滴所配溶液于电极表面,将其经过烘干-水洗-烘干步骤后得到聚合物薄膜,

漆膜测厚仪测得其厚度约为 0.5 mm,工作圆盘电极面积为 0.0314 cm²。电导率按式 (1) 计算。

$$\sigma = \frac{l}{AR} \quad (1)$$

式中: σ ——电导率, S/cm ;

l ——聚合物电解质的厚度, cm ;

R ——电解质膜的电阻, Ω ;

A ——电极的面积, cm²。

2 结果与讨论

2.1 P(MMA-b-VBImTFSI-b-St) 的合成路线

采用连续 RAFT 技术合成了三嵌段共聚物 P(MMA-b-VBC-b-St), 经 1-甲基咪唑季铵化及锂离子盐进行阴离子交换, 制得了离子液体嵌段共聚物 P(MMA-b-VBImTFSI-b-St)。合成路线见图 1。

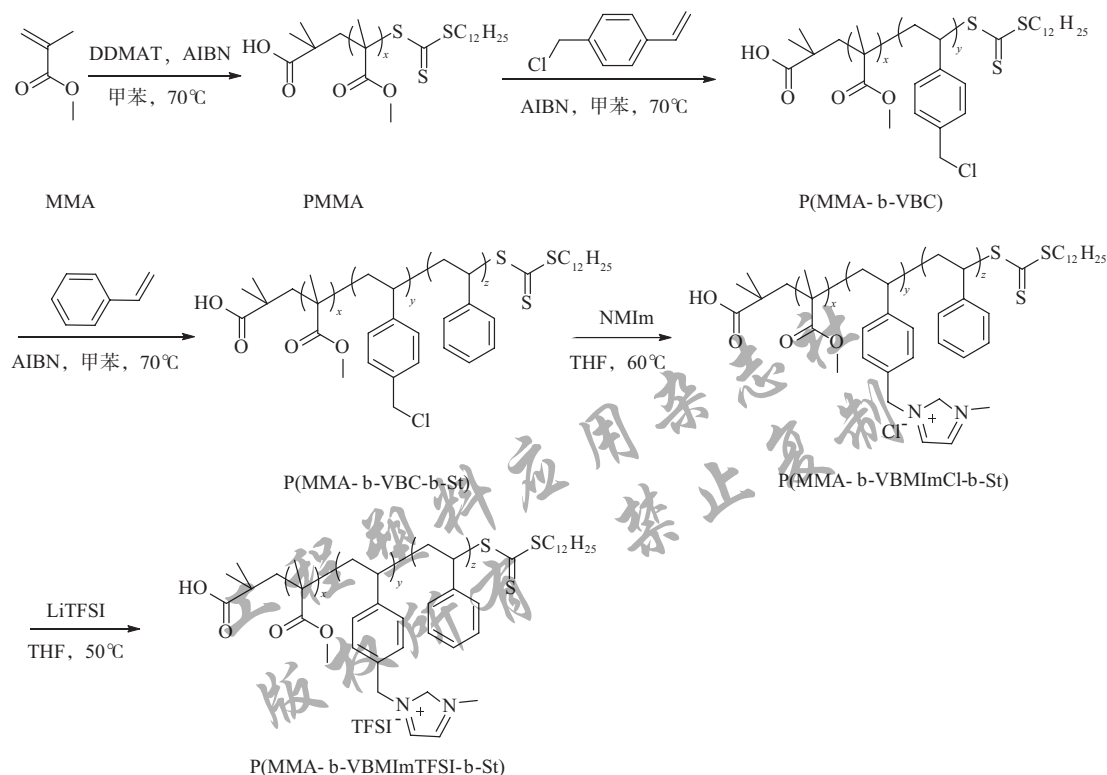
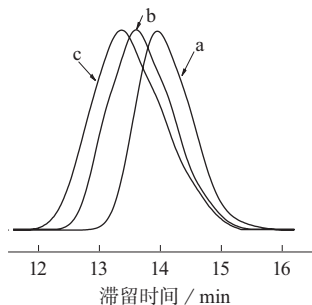


图 1 P(MMA-b-VBImTFSI-b-St) 的合成路线

2.2 聚合物的 GPC 表征

图 2 为均聚物 PMMA、两嵌段聚合物 P(MMA-b-VBC) 和三嵌段聚合物 P(MMA-b-VBC-b-St)(c) 的 GPC 曲线。从图 2 可以看出, 加入单体 VBC, St 后, 聚合物的保留时间均显著缩短, 分子量由 16 000 增加到 22 000、再增加到 29 000, 分子量分布依次为



a—PMMA ; b—P(MMA-b-VBC) ; c—P(MMA-b-VBC-b-St)

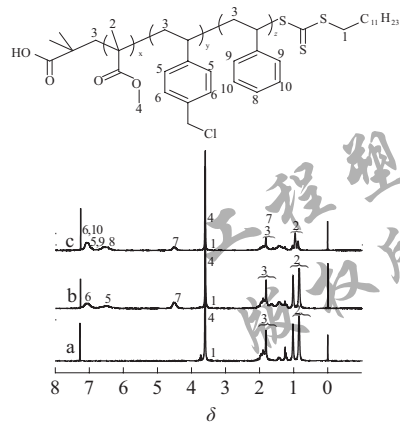
图 2 聚合物的 GPC 曲线

1.37, 1.45 和 1.60, 分子量分布较窄。通过 GPC 测得各个产物的相对分子质量, 计算出链段 PMMA, PVBC, PS 的相对分子质量为 16 000, 6 000, 7 000, 则三嵌段聚合物可以表示为 P(MMA₁₆₀₀₀-b-VBC₆₀₀₀-b-St₇₀₀₀)(下标为 GPC 测得的相对分子质量)。

2.3 聚合物的 ¹H-NMR 表征

图 3 为 PMMA, P(MMA-b-VBC) 和 P(MMA-b-VBC-b-St) 的 ¹H-NMR 谱。由图可知, $\delta=0$ 和 7.25 处的质子峰分别归属于四甲基硅烷 (TMS) 和 CDCl₃。PMMA 谱图中, 在 $\delta=3.41$ 处是与硫键相邻的亚甲基上氢质子 (H1) 的特征共振峰, δ 为 1.08 ~ 0.81 和 2.03 ~ 1.81 处是主链上取代甲基氢质子 (H2) 峰和亚甲基氢质子 (H3) 峰; $\delta=3.61$ 处是甲氧基 (—O—CH₃) 上氢质子 (H4) 的特征共振峰; 通过 H4, H1 的峰面积比, 计算出均聚物 PMMA 的分子量为

18 400,均聚物可以表示为 $\text{PMMA}_{18\,400}$ (下标为核磁共振氢谱仪计算的实际分子质量,下同)。P(MMA-b-VBC) 谱中除了具有 PMMA 的特征共振峰外, $\delta=7.07$ 和 6.49 处出现了苯环上间位、邻位的氢质子(H6,H5)峰; $\delta=4.52$ 处出现了苄基的氢质子(H7)峰,结合 GPC 数据证明聚合物分子中同时存在 PMMA 和 PVBC 两种链段。通过 H7 与 H1 的峰面积比计算出 P(MMA-b-VBC) 的分子量为 25 900,两嵌段聚合物可以表示为 $\text{P(MMA}_{18\,400}\text{-b-VBC}_{7\,500})$ 。P(MMA-b-VBC-b-St) 谱中除了具有 PMMA 和 P(MMA-b-VBC) 的特征共振峰外, $\delta=6.49$ 处出现了苯环上的氢质子(H8)峰,结合 GPC 数据证明聚合物分子中同时存在 PMMA, PVBC 和 PS 三种链段。通过对谱图 PVBC 链段和 PS 链段上的苯环峰面积比计算出 P(MMA-b-VBC-b-St) 的分子量为 32 900,三嵌段聚合物可以表示为 $\text{P(MMA}_{18\,400}\text{-b-VBC}_{7\,500}\text{-b-St}_{7\,000})$ 。



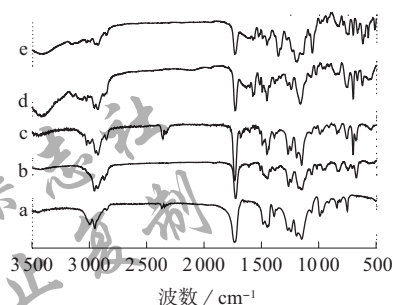
a—PMMA; b—P(MMA-b-VBC); c—P(MMA-b-VBC-b-St)

图3 聚合物的¹H-NMR谱图

2.4 聚合物的 FTIR 表征

图4为 PMMA, P(MMA-b-VBC), P(MMA-b-VBC-b-St), P(MMA-b-VBImCl-b-St) 和 P(MMA-b-VBImTFSI-b-St) 的 FTIR 谱图。PMMA 的谱图中,在 $1\,737\text{ cm}^{-1}$ 处是 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰;在 $1\,143, 1\,241\text{ cm}^{-1}$ 处是 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰,证明产物中酯基存在;在 $2\,952, 2\,999\text{ cm}^{-1}$ 处是饱和的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动吸收峰;在 $1\,434 \sim 1\,484\text{ cm}^{-1}$ 处是 $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$ 的弯曲振动吸收峰;在 $1\,062\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是 DDMAT 上 $\text{C}=\text{S}$ 的特征吸收峰;在 838 cm^{-1} 处是 DDMAT 上 $\text{S}-\text{C}-\text{S}$ 的吸收峰,表明链转移剂的特征结构仍存在于聚合产物中。P(MMA-b-VBC) 光谱中,除了 PMMA 的特征吸收峰外,在 $2\,928\text{ cm}^{-1}$ 处是聚合物中苯环上碳氢的伸

缩振动峰;在 $1\,614\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,515\text{ cm}^{-1}$ 处是苯环上骨架伸缩振动的特征峰;在 675 cm^{-1} 处为 PVBC 中碳氯键的伸缩振动峰,佐证了 P(MMA-b-VBC) 两嵌段共聚物成功聚合。P(MMA-b-VBIm-b-St) 光谱中,除了 P(MMA-b-VBC-b-St) 的特征吸收峰外,在 $3\,147, 2\,961\text{ cm}^{-1}$ 处是咪唑环上氮氢(N—H)伸缩振动峰;在 $1\,569\text{ cm}^{-1}$ 处是咪唑上 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动峰,佐证了 P(MMA-b-VBC-b-St) 与 NMIIm 季铵化成功。P(MMA-b-VBImTFSI-b-St) 谱图中,在 $1\,356, 1\,193, 1\,061\text{ cm}^{-1}$ 处为 TFSI⁻ 阴离子伸缩振动峰,佐证了 P(MMA-b-VBImCl-b-St) 与 LiTFSI 离子交换成功。



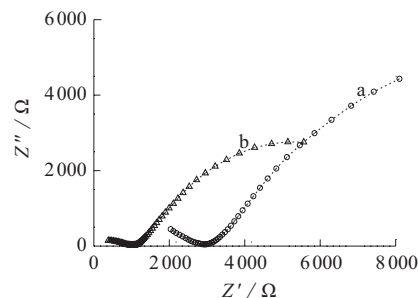
a—PMMA; b—P(MMA-b-VBC); c—P(MMA-b-VBC-b-St);

d—P(MMA-b-VBImCl-b-St); e—P(MMA-b-VBImTFSI-b-St)

图4 聚合物的 FTIR 谱图

2.5 聚合物电导率

图5为聚合物的交流阻抗谱,其中 Z' 为阻抗实部, Z'' 为阻抗虚部。图中高频区弧线与实轴的截距即为该离子液体嵌段共聚物的内阻^[13]。P(MMA-b-VBImCl-b-St) 和 P(MMA-b-VBImTFSI-b-St) 的内阻分别为 $3\,000\ \Omega$ 和 $1\,000\ \Omega$ 。根据公式(1)可算出 P(MMA-b-VBImCl-b-St) 和 P(MMA-b-VBImTFSI-b-St) 的离子电导率分别为 $5.42 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$ 和 $1.54 \times 10^{-3}\text{ S/cm}$ 。由此可以判断,经阴离子交换后,反阴离子 TFSI⁻ 电荷离域性增强,更利于离子运动。



a—P(MMA-b-VBImCl-b-St); b—P(MMA-b-VBImTFSI-b-St)

图5 聚合物的交流阻抗图

3 结论

采用 RAFT 技术成功合成了带有一 PhCH_2Cl 侧基的线型三嵌段共聚物 $\text{P}(\text{MMA}-b\text{-VBC}-b\text{-St})$ 。经季铵化和阴离子交换反应,合成了两种离子液体嵌段共聚物 $\text{P}(\text{MMA}-b\text{-VBMIImCl}-b\text{-St})$ 和 $\text{P}(\text{MMA}-b\text{-VBMIImTFSI}-b\text{-St})$, 它们的离子电导率分别为 $5.42 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 和 $1.54 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。但是,与离子液体均聚物相比,嵌段的离子液体共聚物的电导率较低,阻碍了其实际应用。下一步研究可以通过化学合成技术在大分子链段中引入一些极性链段(如聚醚)、具有低玻璃化转变温度的组分和合适的反离子,来得到导电率更高的离子液体嵌段聚合物,有望被作为固体电解质应用于电化学器件等领域。

参考文献

- [1] Wang C, Hashimoto K, Tamate R, et al. Controlled sol-gel transitions of a thermoresponsive polymer in a photoswitchable azobenzene ionic liquid as a molecular trigger[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57:227-230.
- [2] Fang H, Wang J, Li L, et al. A novel high-strength poly(ionic liquid)/PVA hydrogel dressing for antibacterial applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 365:153-164.
- [3] 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):4 850-4 862.
- [4] Pandey G P, Hashmi S A. Ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate-based gel polymer electrolyte for electrochemical capacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry, A: Materials for Energy and Sustainability*, 2013(1):3 372-3 378.
- [5] Shaplov A S, Ponkratov D O, Aubert P H, et al. Truly solid state electrochromic devices constructed from polymeric ionic liquids as solid electrolytes and electrodes formulated by vapor phase polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene[J]. *Polymer*, 2014, 55(16):3 385-3 396.
- [6] 程超,吴萍萍,申屠宝卿. 对氯甲基苯乙烯的合成工艺研究[J]. *精细化工中间体*, 2019, 42(5):15-19.
- [7] 刘和秀,刘冬林,周媛,等. 对氯甲基苯乙烯及其聚合物的合成研究[J]. *广东化工*, 2014, 41(22):16-17.
- [8] Matyjaszewski K. Discovery of the RAFT process and its impact on radical polymerization[J]. *Macromolecules*, 2020, 53(2):495-497.
- [9] Moad G, Rizzardo E. A 20th anniversary perspective on the life of RAFT (RAFT coming of age)[J]. *Polymer International*, 2020, 69(8):658-661.
- [10] Jin S K, Kwak N S, Hwang T S. synthesis and properties of an anion-exchange membrane based on vinylbenzyl chloride-styrene-ethyl methacrylate copolymer[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 423-424(1):293-301.
- [11] Chen H, Choi J H, Da Vid S, et al. Polymerized ionic liquids: The effect of random copolymer composition on ion conduction[J]. *Macromolecules*, 2009, 42(13):4 809-4 816.
- [12] 沈越,王俊豪,金妮,等. 离子液体嵌段共聚物的合成及其离子传导性[J]. *合成化学*, 2019, 27(4):38-43.
- [13] Liao Xiaofeng, Gong Yujiao, Liu Yi, et al. Blend membranes of quaternized poly(vinylbenzyl chloride-co-styrene) and quaternized polysulfone for anion-exchange membrane fuel cells[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(120):99 347-99 355.
- [14] Lai J T, Filla D, Shea R. Functional polymers from novel carboxyl terminated trithiocarbonates as highly efficient RAFT agents[J]. *Macromolecules*, 2002, 35(18):6 754-6 756.