

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.03.006

三嵌段离子液体共聚物 P2VP(Bu)TFSI-b-PS-b-P(POEGMA) 合成与表征

王文清,程曼芳,柳泽宇,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:在链转移剂 *S*-十二烷基-*S'*-(α , α' -二甲基- α'' -乙酸)-三硫代碳酸酯的调控下,偶氮二异丁腈引发单体 2-乙烯基吡啶、苯乙烯和聚乙二醇单甲醚甲基丙烯酸酯连续聚合,制备了含有聚 2-乙烯基吡啶 (P2VP)、聚苯乙烯 (PS) 和聚 (聚乙二醇单甲醚甲基丙烯酸酯) [P(POEGMA)] 链段的三嵌段共聚物 P2VP₁₀₅-b-PS₁₈₉-b-P(POEGMA)₂₂ (下标为聚合度),凝胶渗透色谱法测试结果表明其数均相对分子量为 35 550,多分散指数为 2.10。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确认,根据核磁共振氢谱测试结果表明共聚物的数均相对分子量为 45 500。该三嵌段共聚物依次与溴代正丁烷和双三氟甲基磺酰亚胺锂 (LiTFSI) 进行季铵化和阴离子交换,得到离子液体共聚物 P2VP₁₀₅(Bu)TFSI-b-PS₁₈₉-b-P(POEGMA)₂₂,离子电导率为 1.55×10^{-3} S/cm。测试结果表明,P(POEGMA) 链段的引入可以改善离子液体共聚物的离子传导性,与不含 P(POEGMA) 链段的离子液体共聚物相比,其离子电导率提高了 332.96%。

关键词:可逆-加成断裂链转移聚合;离子液体嵌段共聚物;交流阻抗;离子电导率

中图分类号:TQ063 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2021)03-0032-06

Synthesis and Characterization of Triblock Ionic Liquid Copolymer P2VP(Bu)TFSI-b-PS-b-P(POEGMA)

Wang Wenqing, Cheng Manfang, Liu Zeyu, Lei Liangcai, Li Haiying

(College of Petrochemical, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

Abstract : An ABC-type triblock copolymer P2VP₁₀₅-b-PS₁₈₉-b-P(POEGMA)₂₂ (the subscript is the degree of polymerization) was synthesized by the continuous polymerization of 2-vinylpyridine, styrene and poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate (POEGMA), initiated by 2,2'-azobis(2-methylpropionitrile) under the presence of *S*-dodecyl-*S'*-(α , α' -dimethyl- α'' -acetic acid)-trithiocarbonate. The testing results of conventional gel permeation chromatography (GPC) show that its number average relative molecular weight is 35 550, and its polydispersity index is 2.10. The structure of the copolymer was characterized by proton nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H NMR) and fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). According to the ¹H NMR test result, the number average relative molecular weight of the copolymer is 45 500. The triblock copolymer was quaternized with n-butane bromide and then anion-exchanged with lithium bis(trifluoromethane) sulfonimide to obtain the ABC triblock ionic liquid copolymer P2VP₁₀₅(Bu)TFSI-b-PS₁₈₉-b-P(POEGMA)₂₂, which shows a excellent ionic conductivity of 1.55×10^{-3} S/cm. The introduction of P(POEGMA) segment into the copolymer chain can improve the ion conductivity of the ionic liquid block copolymer. Compared with the conductivity of the ionic liquid copolymer without P(POEGMA) segment, the conductivity is increased by 332.96%.

Keywords : reversible-addition fragmentation chain transfer polymerization ; ionic liquid block copolymer ; AC impedance ; ionic conductivity

聚合离子液体是一种结合了离子液体和聚合物主要特性的新型功能材料^[1-3],具有独特的物理化学性质,可用作固态电解质^[4-8]、吸附材料^[9-12]、

气体分离材料^[13-14]、催化材料^[15]等。离子液体均聚物的力学性能较差,在大分子链上引入通用高分子链段形成嵌段共聚物是提高强度的常用方法。

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,主要研究方向为环状大分子、可生物降解高分子材料、活性开环聚合与可控自由基聚合、有机/聚合物发光高分子材料和采油助剂的研究 E-mail: haiying.li@hotmail.com

收稿日期:2021-01-05

引用格式:王文清,程曼芳,柳泽宇,等.三嵌段离子液体共聚物 P2VP(Bu)TFSI-b-PS-b-P(POEGMA) 合成与表征[J].工程塑料应用,2021,49(3):32-37.
Wang Wenqing, Cheng Manfang, Liu Zeyu, et al. Synthesis and characterization of triblock ionic liquid copolymer P2VP(Bu)TFSI-b-PS-b-P(POEGMA)[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(3): 32-37.

J. R. Nykaza 等^[16]采用可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT)法合成了聚 1-[(2-甲基丙烯酸酰氧基)十一烷基]-3-丁咪唑溴化铵[P(MUBIm-Br)]与聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的离子液体嵌段聚合物 PMMA-b-P(MUBIm-Br),再与碳酸氢钾(KHCO₃)阴离子交换,得到 PMMA-b-P(MUBIm-HCO₃)。这种离子液体嵌段聚合物具有良好的柔韧性和不溶于水的特性,可作为碱性燃料电池的离子交换膜材料,加工性能良好。王俊豪等^[17]将 PMMA 和聚甲基丙烯酸丁酯(PBMA)引入聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(PDMAEMA)大分子链上,制备了 PMMA-b-PBMA-b-PDMAEMA 三嵌段共聚物,提高了聚合离子液体的导电性。M. D. Green 等^[18]以 1-(4-乙烯基苄基)咪唑(VBIm), *n*-丙烯酸正丁酯(*n*-BA)和苯乙烯(St)为单体通过氮氧稳定自由基聚合制备三嵌段共聚物 Poly(St-*b*-[VBIm-co-*n*-BA]-*b*-St),随后与溴乙烷进行季铵化得到离子导电性和力学性能优良的离子液体嵌段共聚物。

聚 2-乙烯基吡啶(P2VP)是一种对 pH 敏感的材料,可通过调节 pH 适应不同环境的使用,且目前有关 P2VP 离子液体的合成和应用较少,故笔者选用 P2VP 作为功能链段制备聚合离子液体。同样含 P2VP 的离子液体均聚物力学性能差,故引入聚苯乙烯(PS)刚性链段提高 P2VP 离子液体均聚物的力学性能,但无离子传导能力的通用高分子链段的引入,会降低离子电导率。聚乙二醇(PEG)等柔性链段有利于促进离子的传输,若将其引入聚合物链中,有希望提高材料离子电导性。同时在锂离子电池中使用,PEG 链段具有很强的运输锂离子阳离子的能力,将其引入聚合离子液体中为产物在锂离子电池中的应用提供了可能。

RAFT 是一种活性可控聚合技术,适用单体广泛、后处理简单、反应条件温和,是目前可控自由基聚合中最有望实现工业化的合成方法。笔者通过 RAFT 方法合成含有刚性疏水链段 PS、柔性亲水链段聚(聚乙二醇单甲醚甲基丙烯酸酯)[P(POEGMA)]、功能性链段 P2VP 的 ABC 型三嵌段共聚物 P2VP-*b*-PS-*b*-P(POEGMA);然后通过季铵化和阴离子交换将双三氟甲基磺酰亚胺离子(TFSI⁻)引入共聚物链上,得到离子液体嵌段共聚物 P2VP(Bu)TFSI-*b*-PS-*b*-P(POEGMA),采用电化学交流阻抗方法对共聚物的离子电导性进行研究,考察 P(POEGMA)链段引入前后 P2VP(Bu)TFSI-*b*-PS-*b*-

P(POEGMA)离子传导性的变化情况,为 P2VP 作为聚合物电解质提供实验基础,为解决引入通用高分子链段后聚合离子液体离子电导率降低的问题提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原料

2-乙烯基吡啶(2VP), St: 分析纯, Sigma-Aldrich 公司;

POEGMA: 分析纯, 相对分子量 300, Sigma-Aldrich 公司;

溴代正丁烷、双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI): 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

偶氮二异丁腈(AIBN)、乙醚、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF): 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;

四氢呋喃(THF)、石油醚: 分析纯, 上海泰坦科技股份有限公司;

S-十二烷基-*S'*-(α,α' -二甲基- α'' -乙酸)-三硫代碳酸酯(DDMAT): 自制, 根据文献[19]合成。

1.2 主要仪器与设备

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: Nicolet iS50 型, 美国 PE 公司;

凝胶渗透色谱(GPC)仪: PL-GPC-50 型, 英国 PL 公司;

核磁共振波谱仪: AVANCE III HD 600 型, 瑞士 Bruker 公司;

电化学工作站: CHI604E 型, 上海辰华仪器有限公司;

漆膜测厚仪: QUJ 型, 天津中亚材料试验机厂。

1.3 试样制备

(1) 三嵌段共聚物的合成。

首先在无乙醇中将 AIBN 重结晶至少两次, 然后称取 0.0869 g (0.23 mmol) DDMAT, 0.0080 g (0.05 mmol) AIBN 放入干燥的带有磁子的聚合管中, 抽真空/充氮气三次。用注射器抽取脱氧后的 2VP (5 g, 5 mL) 和 DMF 2.5 mL 在氮气气氛下转移至上述聚合管中。置于 70℃ 的恒温油浴锅中反应 24 h, 在冷乙醚中沉淀三次, 干燥至恒重, 得到红棕色固体 P2VP 大分子链转移剂(P2VP-CTA) 3.7912 g, 产率为 75.8%。

取 0.5006 g (0.10 mmol) P2VP-CTA, 作为引发第二单体 St 聚合的大分子链转移剂, 称取 AIBN 0.0034 g (0.02 mmol), 以同样的方法加入 2.5 mL (3.9278 g, 38.20 mmol) St, 70℃ 下反应 23 h, 以石

油醚为沉淀剂对其进行后处理,干燥至恒重,得到白棕色片状固体 P2VP-b-PS-CTA (2.8315 g),产率为 72.22%。

称取 P2VP-b-PS-CTA 0.8190 g (0.03 mmol), AIBN 0.0024 g (0.01 mmol), DMF 0.5 mL, 第三单体 POEGMA 0.6 mL (0.6355 g, 2 mol), 同上述方法反应 9 h, 在冷乙醚中沉淀, 干燥至恒重, 得到白色粘性固体 P2VP-b-PS-b-P(POEGMA) 0.5969 g, 产率为 93.93%。

(2) 嵌段共聚物的离子化。

在 100 mL 的圆底烧瓶中加入 0.5175 g (0.01 mol) P2VP-b-PS-b-P(POEGMA), 6 mL THF 搅拌至聚合物完全溶解, 加入 2 mL (2.552 g, 18.6 mmol) 溴代正丁烷, 在 60 °C 下反应 15 h, 取出加入 1.3164 g (4.59 mmol) LiTFSI, 室温下反应 48 h, 用乙醚反复沉析、洗涤三次, 干燥至恒重得到棕黄色粘性固体 P2VP(Bu)TFSI-b-PS-b-P(POEGMA) 0.2686 g。以类似的方法得到白色粘性固体 P2VP(Bu)TFSI 1.0206 g 和白色固体 P2VP(Bu)TFSI-b-PS 1.1615 g。

(3) 聚合物电解质膜的制备。

金电极经 Al_2O_3 抛光后再用去离子水冲洗干净并干燥。称取合成的 0.03 g 离子液体嵌段共聚物, 溶解于 1 mL THF 中, 用滴管滴 2 滴在电极表面, 置于 50 °C 的烘箱中干燥 12 h, 在电极表面得到干燥的聚合物电解质膜, 通过漆膜测厚仪测得膜厚度。

1.4 测试与表征

采用 GPC 仪测试合成共聚物的数均分子量 (M_n) 和多分散指数 (PDI), 以 THF 为流动相, 柱温 35 °C, PS 为标样。

采用 FTIR 仪表征共聚物的特征官能团和化学键, 扫描次数 32 次, 分辨率为 4 cm^{-1} 。固体使用溴化钾 (KBr) 压片法, 粘性固体使用 KBr 涂膜法。

采用核磁共振氢谱 (^1H NMR) 表征共聚物的结构, 以氘代氯仿 (CDCl_3) / 二甲基亚砜 (DMSO) 为溶剂, 四甲基硅烷为内标物。

通过电化学工作站测试聚合物电解质膜的电阻, 以金盘电极为工作电极 (电极面积为 $3.14 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$), 铂盘为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 频率为 1 ~ 100 kHz, 交流振幅为 5 mV。离子电导率计算公式见式 (1)。

$$\sigma = l / (A \cdot R) \quad (1)$$

式中: σ ——电导率, S/cm ;

l ——聚合物电解质膜的厚度, cm ;

A ——电极的面积, cm^2 ;

R ——聚合物电解质膜的电阻, Ω 。

2 结果与讨论

2.1 反应路径

以 AIBN 为引发剂, 采用 RAFT 技术依次引发 2VP, St, POEGMA 聚合制备含有离子化链段、刚性链段和具有离子传导能力链段的 ABC 型三嵌段共聚物, 合成路线如图 1 所示。

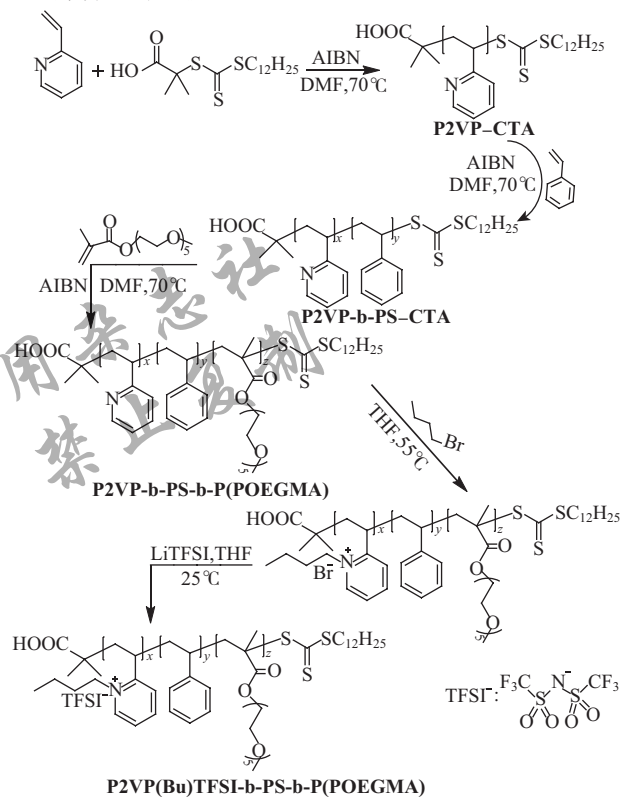
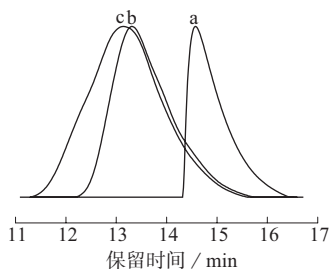


图1 P2VP(Bu)TFSI-b-PS-b-P(POEGMA) 的合成路线

2.2 分子量与分子量分布表征

图 2 为 P2VP-CTA, P2VP-b-PS-CTA 和 P2VP-b-PS-b-P(POEGMA) 的 GPC 曲线。从图 2 可知, P2VP-CTA 的 M_n 为 10 500, 与设计分子量接近, PDI 为 1.15, 说明聚合物分布较为均匀, 反应可控。与图 2 曲线 a 相比可明显地观察到曲线 b 向分子量增大的方向移动, P2VP-b-PS-CTA 的 M_n 增长至 25 500, PDI 增加至 1.66, 说明扩链后的二嵌段共聚物分布仍然较为均匀, 反应具有明显可控特征。与 P2VP-b-PS-CTA 相比, P2VP-b-PS-b-P(POEGMA) 的 M_n 明显增加, 增长至 35 550, PDI 为 2.10。根据 M_n 计算出三嵌段共聚物中各嵌段的聚合度分别为 100, 144, 33, 三嵌段共聚物可表示为 P2VP₁₀₀-b-PS₁₄₄-b-P(POEGMA)₃₃ (下标为聚合度)。



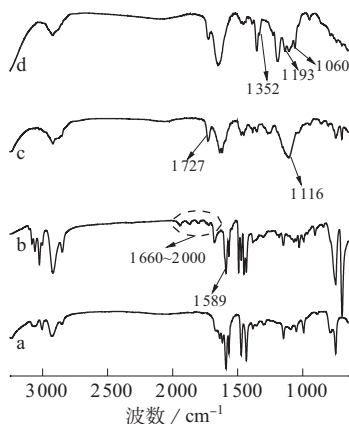
a—P2VP-CTA ; b—P2VP-b-PS-CTA ; c—P2VP-b-PS-b-P(POEGMA)

图2 P2VP-CTA, P2VP-b-PS-CTA 和 P2VP-b-PS-b-P(POEGMA) 的 GPC 曲线

2.3 结构表征

(1) FTIR 表征。

各产物的 FTIR 谱图如图 3 所示。图 3 显示,与 P2VP-CTA 相比, P2VP-b-PS-CTA 除了含有 P2VP 和端基三硫代碳酸酯的特征吸收峰外,在 $1660\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 处出现了单取代苯特征振动峰, 1589 cm^{-1} 处出现苯环的骨架振动峰,可初步判断合成产物中含有 P2VP, PS 两种不同的组成成分。随着新的链段的加入,聚合物的分子量不断增大,故在后续合成产物的 FTIR 谱图中该处的特征峰强度变弱,在图 3 中不明显(如曲线 c 和曲线 d)。与 P2VP-b-PS-CTA 相比, P2VP-b-PS-b-P(POEGMA) 在 1727 cm^{-1} 和 1116 cm^{-1} 处分别出现酯基中 $\text{C}=\text{O}$ 以及 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的特征吸收峰,可初步判断合成的产物中含有 P2VP, PS 和 P(POEGMA) 三个不同的链段。由 P2VP(Bu)TFSI-b-PS-b-P(POEGMA) 在乙醚中充分洗涤后的 FTIR 谱图可观察到在 1352 , 1193 , 1060 cm^{-1} 处出现 TFSI⁻ 吸收峰,从而证明了 P2VP-b-PS-b-P(POEGMA) 阴离子交换反应成功,得到离子液体嵌段共聚物 P2VP(Bu)TFSI-b-PS-b-P(POEGMA)。

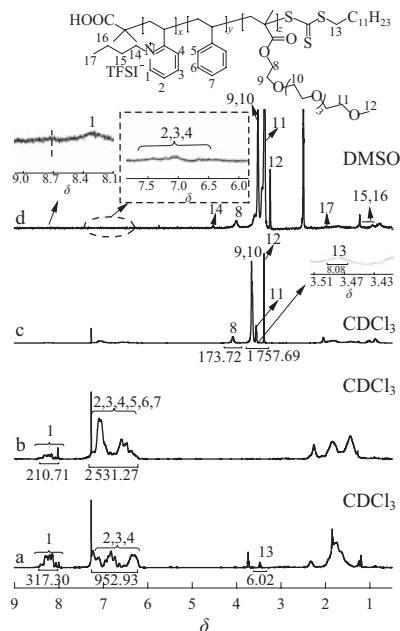


a—P2VP-CTA ; b—P2VP-b-PS-CTA ; c—P2VP-b-PS-b-P(POEGMA) ; d—P2VP(Bu)TFSI-b-PS-b-P(POEGMA)

图3 各产物的 FTIR 谱图

(2) ^1H NMR 表征。

各产物的 ^1H NMR 谱图见图 4。通过 P2VP-CTA 谱图中 H_{13} 与 H_1 的氢质子共振峰面积之比,可计算出 P2VP 的聚合度为 105, P2VP-CTA 的 M_n 为 11 000。与 P2VP-CTA 相比, P2VP-b-PS-CTA 位于化学位移 $\delta=6.17\sim 7.22$ 处的峰面积变大,说明同时含有苯环上的氢质子共振峰 (H_5 , H_6 , H_7)。通过 H_5 与 H_1 的面积比,可计算出 PS 的聚合度为 189, P2VP-b-PS-CTA 的 M_n 为 30 700。在 P2VP-b-PS-b-P(POEGMA) 的谱图中,除了 P2VP 与 PS 的特征共振峰外,在 4.02 (H_8), 3.65 (H_9 , H_{10}), 6.56 (H_{11}) 处出现 POEGMA 结构中酯基氧原子直接相连的亚甲基、中间亚甲基和与甲氧基相连的亚甲基上的质子峰, 3.36 (H_{12}) 处为 POEGMA 中末端甲氧基中的氢质子共振峰。另外,由于聚合物分子量的增大,导致 6.17~8.5 处的 P2VP 与 PS 特征峰强度变弱,在曲线 c 与曲线 d 中表现不明显。根据 H_8 和 H_{13} 的峰面积比,计算出 P(POEGMA) 链段的聚合度为 22, 则 P2VP-b-PS-b-P(POEGMA) 的 M_n 为 37 300, 与理论设计值较为接近(见表 1)。P2VP, PS, P(POEGMA) 链段质量分数分别为 29%, 53% 和 18%, 三嵌段共聚物可表示为 $\text{P2VP}_{105}\text{-b-PS}_{189}\text{-b-P(POEGMA)}_{22}$ (下标为聚合度,由于与 GPC 测试的 M_n 相比, ^1H NMR 计算的 M_n 更准确,下文均选用 ^1H NMR 测试的 M_n 表示聚合物的分子量)。三嵌段



a—P2VP-CTA ; b—P2VP-b-PS-CTA ; c—P2VP-b-PS-b-P(POEGMA) ; d—P2VP(Bu)TFSI-b-PS-b-P(POEGMA)

图4 各产物的 ^1H NMR 谱图

共聚物季铵化和离子交换后,在其 ^1H NMR 谱图上出现了四处新的特征峰,分别出现在 4.55, 1.06, 1.15 和 2.00 处,它们分别归属于吡啶环上与 N^+ 直接相连的亚甲基— CH_2 —(H_{14}), N^+ 相连的支链上端甲基(H_{17})和中间亚甲基(H_{15} , H_{16})的氢质子共振峰,2.50 处为 DMSO 溶剂的特征化学位移。对比 P2VP-b-PS-b-P(POEGMA),可观察到 P2VP(Bu)TFSI-b-PS-b-P(POEGMA) 在 8.3 处的多重峰变成单重峰,这是由于聚合物季铵化后单体单元迁移率降低所导致的,同时吡啶环上的邻、间和对位的氢质子(H_2 , H_3 , H_4)的共振峰向低场移动,这是由于季铵化后,环上的电子云密度变小所致,在 8.73 处出现了季铵化后的 N^+ —CH 共振峰,证明聚合物成功季铵化。

表 1 各产物的 M_n 与 PDI

产物	$M_{n,th}$	$M_{n,GPC}$	$M_{n,NMR}$	PDI	转化率 / %
P2VP-CTA	15 900	10 500	11 000	1.27	75.80
P2VP-b-PS-CTA	26 700	25 500	30 700	1.66	72.22
P2VP-b-PS-b-P(POEGMA)	45 500	35 500	37 300	2.10	93.93

注: $M_{n,th}$ 为理论设计 M_n ; $M_{n,GPC}$ 为 GPC 测得的 M_n ; $M_{n,NMR}$ 为根据 ^1H NMR 计算的 M_n 。

2.4 电导率表征

通过电化学交流阻抗的方法测试计算了 P2VP₁₀₅(Bu)TFSI, P2VP₁₀₅(Bu)TFSI-b-PS₁₈₉ 和 P2VP₁₀₅(Bu)TFSI-b-PS₁₈₉-b-P(POEGMA)₂₂ 电解质膜的离子电导率,其在室温下的交流阻抗谱如图 5 所示(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)。

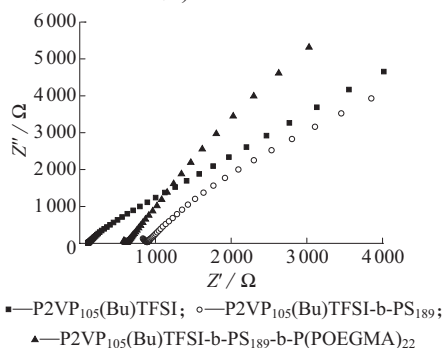


图 5 P2VP₁₀₅(Bu)TFSI, P2VP₁₀₅(Bu)TFSI-b-PS₁₈₉ 和 P2VP₁₀₅(Bu)TFSI-b-PS₁₈₉-b-P(POEGMA)₂₂ 的交流阻抗谱

P2VP(Bu)TFSI-b-PS-b-P(POEGMA) 与 P2VP(Bu)TFSI 和仅含 P2VP 和 PS 的离子液体二嵌段共聚物 P2VP(Bu)TFSI-b-PS 的离子电导率对比见表 2。从表 2 可以看出, P2VP(Bu)TFSI 的离子电导率为 $2.68 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$, 其电导率可满足作为电解质在电池中的使用要求,但实际应用中由于其力学性能差,在应用时有所局限,故一般需要引

入 PS 等通用高分子链段以提高其力学性能。但表 2 测试结果表明,与 P2VP(Bu)TFSI 相比,由于 PS 链段的引入, P2VP(Bu)TFSI 的质量分数降低,导致 P2VP(Bu)TFSI-b-PS 离子电导率下降。而在引入 P(POEGMA) 链段的聚合离子液体中,与 P2VP(Bu)TFSI-b-PS 相比, P2VP(Bu)TFSI 质量分数进一步降低,但离子电导率提高,说明 P(POEGMA) 的引入,成功提高了 P2VP(Bu)TFSI-b-PS-b-P(POEGMA) 的离子传导性。同时具有离子传输能力的 P(POEGMA) 链段与刚性高玻璃化转变温度的 PS 链段结合在一起,可赋予聚合物材料良好的机械稳定性^[20]。

表 2 P2VP(Bu)TFSI, P2VP(Bu)TFSI-b-PS 和 P2VP(Bu)TFSI-b-PS-b-P(POEGMA) 的电阻及电导率

聚合离子液体	膜厚 / mm	电阻 / Ω	P2VP(Bu)TFSI 质量分数 / %	电导率 / ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)
P2VP(Bu)TFSI	0.1	119	100	2.68×10^{-3}
P2VP(Bu)TFSI-b-PS	0.1	889	41.2	3.58×10^{-4}
P2VP(Bu)TFSI-b-PS-b-P(POEGMA)	0.3	615	29.5	1.55×10^{-3}

3 结论

(1) 通过 RAFT 技术设计合成具有不同链段比例的 ABC 型三嵌段共聚物 P2VP₁₀₅-b-PS₁₈₉-b-P(POEGMA)₂₂ (下标为聚合度)。GPC 测试结果显示其 M_n 为 35 550, PDI 为 2.10; ^1H NMR 计算得到的 M_n 为 37 300。

(2) 通过对不含 POEGMA 的二嵌段共聚物 P2VP-b-PS 和含有 POEGMA 链段的三嵌段共聚物 P2VP-b-PS-b-P(POEGMA) 进行季铵化和阴离子交换制备以 TFSI⁻ 为阴离子的离子液体嵌段共聚物,室温下离子电导率分别为 $3.58 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 和 $1.55 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。结果表明, POEGMA 的引入可改善以 P2VP 为基础的离子液体嵌段共聚物的离子传导性,这为解决聚合离子液体引入通用高分子链段后电导率降低的问题提供了一种实验方法,为以 P2VP 为功能链段的聚合离子液体在电解质方面的应用提供了实验基础。

参考文献

- [1] Nishimura N, Ohno H. 15th anniversary of polymerised ionic liquids[J]. Polymer, 2014, 55(16): 3 289–3 297.
- [2] Ohno H, Ito K. Room-temperature molten salt polymers as a matrix for fast ion conduction[J]. Chemistry Letters, 1998, 27(8): 751–752.
- [3] Mecerreyes D. Polymeric ionic liquids: Broadening the properties and applications of polyelectrolytes[J]. Progress in Polymer science, 2011, 36(12): 1 629–1 648.

- [4] Ohno H. Molten salt type polymer electrolytes[J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46(10):1 407–1 411.
- [5] Hamed M, Herlogsson L, Crispin X, et al. Fiber-embedded electrolyte-gated field-effect transistors for e-textiles[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(5):573–577.
- [6] Choi J H, Xie Wei, Gu Yuanyan, et al. Single ion conducting, polymerized ionic liquid triblock copolymer films: High capacitance electrolyte gates for n-type transistors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(13):7 294–7 302.
- [7] Thiburce Q, Poecarelli L, Mecerreyes D, et al. High performance photolithographically-patterned polymer thin-film transistors gated with an ionic liquid / poly(ionic liquid) blend ion gel[J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 110(23):1 813–6 585.
- [8] Thomas E M, Popere B C, Fang Haiyu, et al. Role of disorder induced by doping on the thermoelectric properties of semi-conducting polymers[J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(9):2 965–2 972.
- [9] Mahlamb M M, Malefetse T J, Mamba B B, et al. β -Cyclodextrin-ionic liquid polyurethanes for the removal of organic pollutants and heavy metals from water: Synthesis and characterization[J]. *Journal of Polymer Research*, 2010, 17(4):589–600.
- [10] Juliana C, Miron L F O, Ferreira V H C, et al. Characterization of the aroma profile of novel Brazilian wines by solid-phase microextraction using polymeric ionic liquid sorbent coatings[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2018, 410:4 749–4 762.
- [11] Pacheco-Fernandez I, Trujillo-Rodriguez M J, Kuroda K, et al. Zwitterionic polymeric ionic liquid-based sorbent coatings in solid phase microextraction for the determination of short chain free fatty acids[J]. *Talanta*, 2019, 200:415–423.
- [12] Matandabuzo M, Ajibade P A. Vinyl pyridinium polymeric ionic liquid functionalized carbon nanotube composites as adsorbent for chromium(VI) in aqueous solution[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 296.D0I:10.1016/j.molliq.2019.111778.
- [13] Bara J E, Lessmann S, Gabriel C J, et al. Synthesis and performance of polymerizable room-temperature ionic liquids as gas separation membranes[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, 46(16):5 397–5 404.
- [14] Ying Ting, Su Qian, Shi Zijie, et al. Polymeric ionic liquid grafted on silica for efficient conversion of CO₂ into cyclic carbonates[J]. *Catalysis Letters*, 2019, 149:2 647–2 655.
- [15] Xie Ye, Zhang Zhaofu, He Jingling, et al. CO₂ cycloaddition reactions catalyzed by an ionic liquid grafted onto a highly cross-linked polymer matrix[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(38):7 255–7 258.
- [16] Nykaza J R, Rishon B, Meek K M, et al. Polymerized ionic liquid diblock copolymer as an ionomer and anion exchange membrane for alkaline fuel cells[J]. *Chemical Engineering Science*, 2016, 154:119–127.
- [17] 王俊豪, 沈越, 金妮, 等. 三嵌段聚合离子液体共聚物 PMMA-b-PBMA-b-PILs 的合成及表征[J]. *化工新型材料*, 2019, 47(3):128–133.
- [18] Wang Junhao, Shen Yue, Jin Ni, et al. Synthesis and characterization of PMMA-b-PBMA-b-PILs triblock ionic liquid copolymer[J]. *New Chemical Materials*, 2019, 47(3):128–133.
- [19] Green M D, Choi J, Winey K I, et al. Synthesis of imidazolium-containing ABA triblock copolymers: Role of charge placement, charge density, and ionic liquid incorporation[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(11):4 749–4 757.
- [20] Lai J T, Filla D, Shea R. Functional polymers from novel carboxyl-terminated trithiocarbonates as highly efficient RAFT agents[J]. *Macromolecules*, 2002, 35:6 754–6 756.
- [21] Soo P P, Huang Biying, Chiang Y M, et al. Rubbery block copolymer electrolytes for solid-state rechargeable lithium batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, 146(1):32–37.
- [22] Sun Xueke, Mai Kaicheng, Zhang Chuanghui, et al. Nonisothermal crystallization kinetics of bio-based semi-aromatic polyamides[J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2017, 130(1):1–10.
- [23] 师文博. 耐高温共聚酰胺 10T / 1010 的合成与性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2016.
- [24] Shi Wenbo. Study on properties and synthesis of high temperature resistant copolyamide 10T / 1010[D]. Taiyuan: North University of China, 2016.
- [25] Mandelkern L. *Methods of experimental physics* [M]. New York: Academic Press, 1980: 81–105.
- [26] Blaine R L, Kissinger H E. Homer Kissinger and the Kissinger equation[J]. *Thermochimica Acta*, 2012, 540(14):1–6.
-
- (上接第 31 页)
- [12] 孙学科, 高红军, 麦堪成, 等. 基于 PA10T 的生物基耐高温聚酰胺的合成[J]. *工程塑料应用*, 2017, 45(2):1–5, 16.
- [13] Wang Zhongqiang, Hu Guosheng, Zhang Jingting, et al. Non-isothermal crystallization kinetics of nylon 10T and nylon 10T / 1010 copolymers: Effect of sebacic acid as a third comonomer[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2017, 25(7):963–970.
- [14] Wen X J, Qi X W, Yi Q F, et al. Flame retardancy and mechanical properties of poly(decamethylene terephthalamide) filled with metal phosphinates[J]. *Polymer Science*, 2016, 58(6):750–758.
- [15] Zhang Cailiang, Wan Li, Gu Xueping, et al. A study on a prepolymerization process of aromatic-contained polyamide