

CO₂ 诱导的五嵌段非离子共聚物与阴离子氟碳表面活性剂的相互作用

刘恒昌^{1,2}, 冯玉军^{1,3,*}

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 四川大学高分子研究所, 高分子材料工程国家重点实验室, 成都 610065

CO₂-induced Interaction between a Pentablock Nonionic Copolymer and an Anionic Fluorocarbon Surfactant

LIU Hengchang^{1,2}, FENG Yujun^{1,3,*}

¹ Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, P. R. China.

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P. R. China.

³ Polymer Research Institute, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China.

*Corresponding author. Email: yjfeng@scu.edu.cn; Tel.: +86-(0)28-8540-8037.

S1 红外光谱

F127 和 Br-F127-Br 的 FR-IR 谱图对比于图 S1。可以看出, Br-F127-Br 与 F127 的 FT-IR 谱图相似, Br-F127-Br 在 1736 cm^{-1} 附近处出现了酯基中 $\text{C}=\text{O}$ 的不对称伸缩振动峰^{S1}, 这说明 F127 中的羟基与 2-溴异丁酰溴发生了酯化反应。但 Br-F127-Br 在 3436 cm^{-1} 附近的羟基不对称伸缩振动吸收峰^{S1} 依旧存在且强烈, 这可能是因为 Br-F127-Br 在经过了透析和冷冻干燥之后含有更多的结合水导致的。

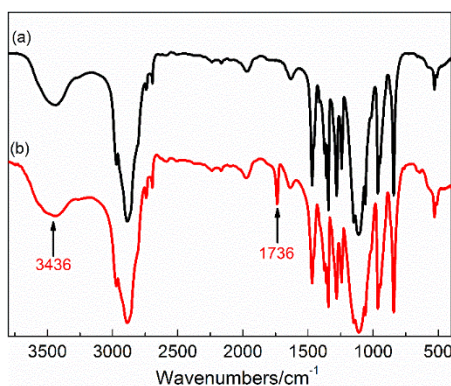


图 S1 (a) F127 和(b) Br-F127-Br 的 FT-IR 谱图

Fig. S1 FT-IR spectra of (a) F127 and (b) Br-F127-Br.

S2 ¹H NMR 谱

F127 和 Br-F127-Br 的 ¹H NMR 谱图示于图 S2。F127 的 ¹H NMR 谱图中各组化学位移归属^{S2}: 3.6 附近处为 PEO 嵌段的亚甲基(a)的氢原子的化学位移; 3.5、3.4 和 1.1 附近处分别为 PPO 嵌段的亚甲基(c)、次甲基(d)和甲基(b)的氢原子的化学位移。Br-F127-Br 的 ¹H NMR 谱图与 F127 非常相似, 但出现了两个新的化学位移信号^{S2,S3}: 1) 1.93 附近处为其 2-溴异丁基中甲基的氢原子(e)的化学位移; 2) 4.33 附近处为其末端与酯基直接相连的亚甲基的氢原子(f)的化学位移。将 Br-F127-Br 的 ¹H NMR 谱图中氢原子 b 的积分面积(S)归一化为 195, 则 $S_b : S_d : S_c \approx 3:2:1$ 且 $S_e : S_f \approx 4:1$, 说明 Br-F127-Br 是 F127 与 2-溴异丁酰溴发生酯化反应后的产物。此外, Br-F127-Br 的 ¹H NMR 谱图中在 2.2 附近处 H_2O 峰信号比应 F127 对应信号更强, 说明 Br-F127-Br 中含有更多的结合水, 与 FT-IR 谱图结果相吻合。

Br-F127-Br 的酯化程度(degree of esterification, D_e)可通过 ¹H NMR 谱图中各特征峰积分面积之比计算:

$$D_e = \frac{S_c}{4S_b} \times DP_{\text{PPO}} \times 100\% \quad (1)$$

式中 DP 表示聚合度, 下标表示不同的氢原子。根据公式(1)计算得到 Br-F127-Br 的 D_e 为 99%。

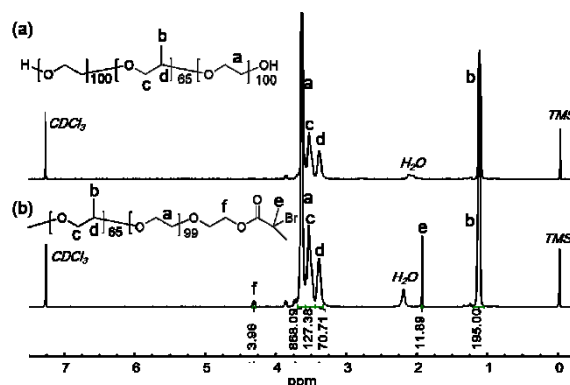


图 S2 (a) F127 和(b) Br-F127-Br 的 ¹H NMR 谱图

Fig. S2 ¹H NMR spectra of (a) F127 and (b) Br-F127-Br.

PDEAEAM-*b*-F127-*b*-PDEAEMA 的 ^1H NMR 谱图如图 S3 所示, 各组化学位移信号的归属: 其中 3.6、3.5、3.4 和 1.1 附近处分别为其母体 F127 中各个特征氢原子(a~d)的化学位移^{S2}; 4.0、2.7、2.6 附近处分别为其 PDEAEAM 嵌段中各个特征氢原子(e~g)的化学位移^{S4}。将其谱图中 S_d 归一化为 65, 则 $S_d : S_c \approx 2 : 1$ 且 $S_e : S_f : S_g \approx 1 : 1 : 2$, 说明 PDEAEAM-*b*-F127-*b*-PDEAEMA 是 Br-F127-Br 与 DEAEAM 发生 ATRP 后的产物。

聚合物 PDEAEAM-*b*-F127-*b*-PDEAEMA 中的 PDEAEMA 嵌段的 DP 可以通过 ^1H NMR 谱图中各特征峰积分面积之比计算:

$$DP_{\text{PDEAEMA}} = \frac{S_e}{2S_d} \times DP_{\text{PPO}} \quad (2)$$

根据公式(2), 计算得 PDEAEAM-*b*-F127-*b*-PDEAEMA 中 PDEAEMA 嵌段的总 DP 值为 37。

因此, 基于 ^1H NMR, PDEAEAM-*b*-F127-*b*-PDEAEMA 的理论分子量 $M_n = M_{\text{F127}} + M_{\text{DEAEMA}} \times DP_{\text{PDEAEMA}} = 19,500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

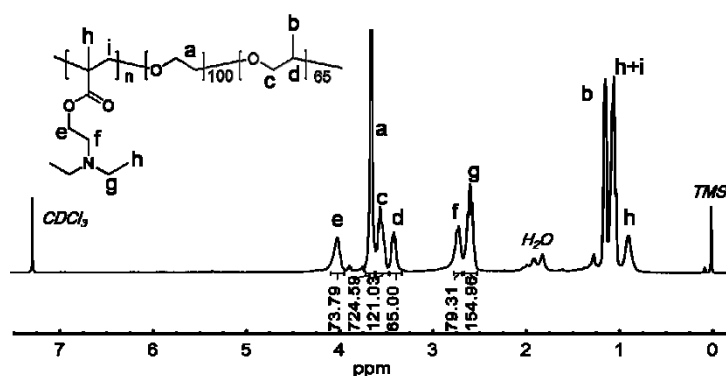


图 S3 PDEAEAM-*b*-F127-*b*-PDEAEMA 的 ^1H NMR 谱图
Fig. S3 ^1H NMR spectra of PDEAEAM-*b*-F127-*b*-PDEAEMA.

S3 GPC 结果

Br-F127-Br 与 PDEAEAM-*b*-F127-*b*-PDEAEMA 的 GPC 曲线如图 S4 所示。据 Determan 等^{S2}报道, 由于制备工艺的原因, 商品化的 F127 是较大 M_n 的三嵌段共聚物 PPO-*b*-PEO-*b*-PPO 与较小 M_n 的二嵌段共聚物 PEO-*b*-PPO 的混合物。这导致 Br-F127-Br 的 GPC 曲线呈双峰, M_n 为 $14,100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 分散指数(PDI)为 1.22。相对于 Br-F127-Br, PDEAEAM-*b*-F127-*b*-PDEAEMA 的 GPC 曲线向左发生了移动, M_n 增加至 $22,300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。由于含有 DEAEMA 的聚合物会吸附在 GPC 色谱柱中^{S5}, 所以 PDEAEAM-*b*-F127-*b*-PDEAEMA 的 PDI 增高至 1.30, 其 GPC 曲线也变得更宽且只呈单峰。

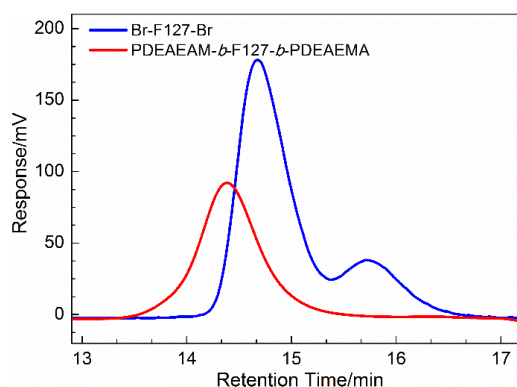


图 S4 共聚物的 GPC 曲线
Fig. S4 GPC traces of copolymers.

References

- (S1) He, J. L.; Ni, P. H.; Liu, C. C. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 3029. doi: 10.1002/pola.22641
- (S2) Determan, M. D.; Cox, J. P.; Seifert, S.; Thiyagarajan, P.; Mallapragada, S. K. *Polymer* **2005**, *46*, 6933.
doi: 10.1016/j.polymer.2005.05.138
- (S3) Zhou, F.; Xie, M. X.; Chen, D. Y. *Macromolecules* **2014**, *47*, 365. doi: 10.1021/ma401589z
- (S4) Yan, B.; Han, D. H.; Boissière, O.; Ayotte, P.; Zhao, Y. *Soft Matter* **2013**, *9*, 2011. doi: 10.1039/c2sm27469h
- (S5) Shen, H. W.; Zhang, L. F.; Eisenberg, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2728. doi: 10.1021/ja983712m