2012 年第 70 卷
第 9 期, 1125～1130

化 学 学 报
ACTA CHIMICA SINICA

Vol. 70, 2012
No. 9, 1125～1130

• 研究简报 •

聚苯乙烯-*co*-聚(2,3,4,5,6-五氟苯乙烯)共聚物: 合成及其多孔薄膜的制备

吕会朝[a] 张成潘[a,b] 黄 晋[a] 赵巧玲[a] 马 志*[,a] 肖吉昌*[,a,b]

([a] 中国科学院上海有机化学研究所 上海 200032)

([b] 中国科学院有机氟化学重点实验室 中国科学院上海有机化学研究所 上海 200032)

摘要 利用原子转移自由基聚合(ATRP)方法, 分别在三氟甲苯、含氟离子液体以及三氟甲苯/含氟离子液体混合溶剂体系中合成了聚苯乙烯-*co*-聚(2,3,4,5,6-五氟苯乙烯)(PS-*co*-PPFS)共聚物, 通过 ^{1}H NMR、^{19}F NMR、元素分析以及凝胶渗透色谱法(GPC)对所得聚合物的分子链结构和组成进行了分析和表征. 随后, 利用静态呼吸图法分别在 CS_2, $CHCl_3$ 和 CH_2Cl_2 中制备了有序多孔薄膜, 用扫描电子显微镜(SEM)观察其表面形貌, 并与利用分子量大小相当的聚苯乙烯均聚物(PS)制备的多孔薄膜进行了对比. 研究结果表明: 在三氟甲苯和含氟离子液体溶剂体系中, 均可利用 ATRP 聚合方法获得窄分子量分布的 PS-*co*-PPFS 共聚物(M_n=5200～7900 g•mol^{-1}, M_w/M_n=1.12～1.22). 对聚合物薄膜的扫描电子显微镜(SEM)观察和分析显示: 分别以 CS_2, $CHCl_3$ 和 CH_2Cl_2 作为溶剂, 利用静态呼吸图法均可制备出 PS-*co*-PPFS 共聚物多孔薄膜. 然而, 与在 $CHCl_3$ 和 CH_2Cl_2 中制备的 PS 均聚物多孔薄膜的表面形貌不同的是, PS-*co*-PPFS 共聚物多孔薄膜呈现出无序排列、平均孔径大小不同的两种孔结构; 在 $CHCl_3$ 中制备所得薄膜的孔结构有序性相对较好, 两种孔的平均孔径分别为 0.75 和 0.37 μm.

关键词 聚苯乙烯-*co*-聚(2,3,4,5,6-五氟苯乙烯)共聚物; 原子转移自由基聚合; 呼吸图; 多孔膜

Polystyrene-*co*-poly(2,3,4,5,6-pentafluoro styrene) Copolymers: Synthesis and Fabrication of Their Porous Films

Lü, Huichao[a] Zhang, Chengpan[a,b] Huang, Jin[a] Zhao, Qiaoling[a]
Ma, Zhi*[,a] Xiao, Jichang*[,a,b]

([a] *Shanghai Institute of Organic Chemistry*, *Chinese Academy of Sciences*, *Shanghai 200032*)

([b] *Key Laboratory of Organofluorine Chemistry*, *Shanghai Institute of Organic Chemistry*, *Chinese Academy of Sciences*, *Shanghai 200032*)

Abstract Well-defined polystyrene-*co*-poly(2,3,4,5,6-pentafluoro styrene) (PS-*co*-PPFS) copolymers were synthesized by atomic transfer radical polymerization (ATRP) in trifluorotoluene, fluorinated ionic liquid and trifluorotoluene/fluorinated ionic liquid solvent systems, respectively. The chain structure and component of such copolymers were characterized by ^{1}H NMR, ^{19}F NMR, elemental analysis and GPC. Porous films of PS-*co*-PPFS copolymers were fabricated by static breath-figure method in CS_2, $CHCl_3$ and CH_2Cl_2, respectively. The morphologies of such porous films were observed by scanning electron microscopy (SEM) and compared with those of PS homopolymer with similar molecular weight. The results showed that PS-*co*-PPFS copolymers with narrow molecular weight distribution (M_n=5200～7900 g•mol^{-1}, M_w/M_n=1.12～1.22) can be synthesized via ATRP in trifluorotoluene and fluorinated ionic liquid, respectively. The SEM observation indicated that PS-*co*-PPFS copolymer porous films can be fabricated with CS_2, $CHCl_3$ and

* E-mail: mazhi728@sioc.ac.cn(马志); jchxiao@sioc.ac.cn(肖吉昌)

Received December 26, 2011; accepted March 7, 2012.

Project supported by Key Laboratory of Organofluorine Chemistry, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences.
中国科学院有机氟化学重点实验室开放基金资助项目.

CH_2Cl_2 as solvent, respectively. While, different from PS analogues, PS-*co*-PPFS copolymer porous films showed less ordered pore structures with two different average pore sizes. The pores of such film fabricated in $CHCl_3$ were in better order with two average pore sizes of 0.75 and 0.37 μm, respectively.

Keywords polystyrene-*co*-poly(2,3,4,5,6-pentafluoro styrene) copolymer; atomic transfer radical polymerization; breath figure; porous film

含氟聚合物因其具有优异的化学稳定性、耐热性、电绝缘性、自润滑性、不粘性、耐老化性等功能和特点, 使其在工业领域应用非常广泛. 含氟单体均聚物在常规溶剂中的溶解性较差, 而在不含氟聚合物中引入一定量的氟, 能够使其在具有含氟聚合物特性的同时又具有良好溶解性, 所以各种含氟共聚物研究是含氟聚合物研究领域中的热点之一[1~6].

聚合物有序多孔膜在图案化模板、细胞培养支架、光学材料、超疏水表面、分离膜、锂电池隔膜等方面具有潜在的应用前景[7~16]. 近年来, 以小水滴为模板的呼吸图法[17]在制备聚合物有序多孔膜方面的研究受到了广泛关注, 各种拓扑结构的聚合物、有机/无机复合物等被用于呼吸图法制备有序多孔薄膜材料[18~34]. 呼吸图法的原理是: 当聚合物在低沸点溶剂中配成溶液, 滴在基板上时, 低沸点溶剂的挥发使聚合物溶液表面温度骤降, 从而使水汽在溶液表面凝结. 由于水的表面张力作用, 随着溶剂的挥发, 聚合物会粘附在水和有机溶剂的界面处并沉析出来. 而由于聚合物的存在, 又使水滴无法凝结在一起, 当有机溶剂和水都挥发干时, 原来水滴的地方就形成孔. 利用呼吸图法制备含氟共聚物有序多孔薄膜, 一方面能够拓展呼吸图法适用的聚合物领域; 另一方面, 由于氟元素的存在, 使得有序多孔薄膜具有优良的憎水性和耐化学腐蚀性等特点, 因此有望在超疏水薄膜、分离膜等材料领域中得到实际应用.

利用 ATRP 方法合成窄分子量分布聚苯乙烯-*co*-聚(2,3,4,5,6-五氟苯乙烯) (PS-*co*-PPFS), 然后利用呼吸图法制备多孔膜, 并研究其孔径大小以及孔的排列有序性.

1 实验部分

1.1 试剂

氢化钙: 天津市北斗星精细化工有限公司; 中性氧化铝: 国药集团化学试剂有限公司(SCRC); 2-溴丙酸甲酯(MBP): Aldrich; *N*,*N*,*N*',*N*',*N*''-五甲基二乙烯基氨(PMDETA): Aldrich; 溴化亚铜(SCRC), 用冰乙酸洗三遍, 每次 8 h, 最后再分别用乙醇和乙醚洗涤, 过滤干燥; 甲醇: 上海振兴化工一厂; 二硫化碳(CS_2)、三氯甲烷($CHCl_3$)和二氯甲烷(CH_2Cl_2): A. R., SCRC; 甲苯(SCRC)加钠丝蒸馏; 2,3,4,5,6-五氟苯乙烯(PFS) (Aldrich)加入氢化钙除水, 使用前过中性氧化铝柱子除去阻聚剂; 苯乙烯(A. R., 上海振兴化工一厂)加氢化钙常温搅拌两天后减压蒸馏, 使用前过中性氧化铝柱; 三氟甲苯($CF_3C_6H_5$): A. R. Aldrich, 使用前减压蒸馏; 含氟离子液体: [mmim]{$[H(CF_2)_2O(CF_2)_2SO_2]_2N$} (**FIL**) 按照文献[35]合成; PS (M_n(GPC)＝8500 g•mol^{-1}, M_w/M_n＝1.05)样品在实验室以 2-溴丙酸甲酯为引发剂, 利用 ATRP 聚合方法制备得到.

1.2 仪器测试与表征

嵌段聚合物的分子量是采用以 THF 为流动相的凝胶渗透色谱(GPC) (Waters 1515)在 35 ℃下测量, 溶剂流速为 1 mL•min^{-1}; 聚合物的核磁共振氢谱(^{1}H NMR)和氟谱(^{19}F NMR)在德国 Bruker AVAVCE-DMX500 液体核磁共振波谱仪上进行测试, 以 $CDCl_3$ 为氘代溶剂; 多孔薄膜经真空溅射 Pt (20 mA, 30 s)后, 在 JSM-6390LV 型扫描电子显微镜(SEM, Jeol Co.)中观察其表面形貌; 样品的 F 含量由中国科学院上海有机化学研究所元素分析组测试.

1.3 ATRP 法合成 PS-*co*-PPFS 共聚物

取两个 50 mL 洁净干燥的 Schlenk 瓶(a)和(b), 抽真空、置换氮气三次备用. 称取溴化亚铜 150 mg (1.05 mmol), 在氮气保护下加入到瓶(a)中. 2-溴丙酸甲酯 0.1 mL (0.875 mmol)、苯乙烯 2 mL (17.5 mmol)、2,3,4,5,6-五氟苯乙烯 1.2 mL (8.75mmol)和三氟甲苯 3 mL 加入到瓶(b)中, 通入氮气进行鼓泡除氧后转移至瓶(a). 再向瓶(a)中加入 PMDETA 0.5 mL (2.1 mmol). 加料完毕后, 将油浴加热到 90 ℃, 进行聚合反应. 聚合 2 h 后取样, 记为样品 A; 聚合 5 h 后结束, 将 Schlenk 瓶放入冰水浴中淬灭反应, 记为样品 B. 将中间取样以及最终反应液分别用 THF 稀释后通过中性氧化铝柱子以除去铜盐, 然后在甲醇中进行沉淀, 经抽滤、洗涤得到白色粉末状固体, 放入真空干燥箱于 40 ℃干燥 2 d, 得到样品 A 和 B. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ: 7.36～6.10 (m, H^h), 3.70～3.30 (m, H^a), 2.90～2.80 (m, H^c), 2.80～1.10 (m, H$^{d+e+f+g}$), 1.10～0.80 (m, H^b). “*”号标记峰分别为氘代溶剂、水和内标 TMS 中残留氢的化学位移. ^{19}F NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ: －141, －157, －162. 样品 A:

M_n(GPC)＝5200 g•mol^{-1}, M_w/M_n＝1.12, F 含量＝22.7 wt%; 样品 B: M_n(GPC)＝7900 g•mol^{-1}, M_w/M_n＝1.17, F 含量＝26.0 wt%.

利用类似的方法, 分别在含氟离子液体(3 mL)和三氟甲苯/含氟离子液体(2 mL/1 mL)溶剂体系中合成得到 PS-*co*-PPFS 共聚物样品 C 和 D. 样品 C: M_n(GPC)＝6300 g•mol^{-1}, M_w/M_n＝1.22, F 含量＝24.5 wt%; 样品 D: M_n(GPC)＝8100 g•mol^{-1}, M_w/M_n＝1.22, F 含量＝24.7 wt%.

表 1　用 ATRP 法合成的系列 PS-*co*-PPFS 共聚物

Table 1　PS-*co*-PPFS copolymers synthesized by ATRP

Sample	Solvent/mL	M_n/(g•mol^{-1})	M_w/M_n	F Content/wt%
A	$CF_3C_6H_5$ (3)	5200	1.12	22.7
B	$CF_3C_6H_5$ (3)	7900	1.17	26.0
C	FIL (3)	6300	1.22	24.5
D	$CF_3C_6H_5$/FIL (2/1)	8100	1.22	24.7

1.4　聚合物多孔薄膜的制备

采用静态呼吸图法[14,25~34]制备多孔薄膜. 在温度为 11 ℃、湿度为 95%的广口瓶内, 将嵌段共聚物的 CS_2, $CHCl_3$ 和 CH_2Cl_2 溶液(浓度 3 wt %)滴加在洁净的载玻片上, 迅速盖上瓶盖. 待瓶内载玻片上的溶剂完全挥发后即得到多孔薄膜.

2　实验结果与分析

2.1　PS-*co*-PPFS 共聚物的合成与表征

利用 ATRP 法合成了一系列的嵌段共聚物, 对合成的聚合物进行 GPC 和 ^{1}H NMR 的表征. 从表 1 中的数据对比以及 GPC 图谱(图 1)可以看出: 在三氟甲苯中进行聚合时, 所得聚合物的分子量分布相对较窄(样品 A 和 B, M_w/M_n 分别为 1.12(图 1(a))和 1.17); 在含氟离子液体中聚合时, 所得聚合物的 GPC 谱图为分子量分布稍宽(M_w/M_n＝1.22)的单峰(图 1(b)); 而采用三氟甲苯/含氟离子液体溶剂体系时, 聚合物的 GPC 谱图明显出现双峰(图 1(c)). 对上述现象产生的原因, 尤其是在离子液体中的 ATRP 聚合机理的研究尚在进行中. 图 2 是 PS-*co*-PPFS 共聚物的 ^{1}H NMR 谱图, 从中可以很清楚地看出各种氢的化学位移. δ 7.36～6.10 是聚合物苯环上氢的化学位移(峰 h); δ 3.70～3.30 是聚合物链端基团 C**H**$_3$OCOCH(CH$_3$)-中甲氧基氢的化学位移(峰 a)以及处于聚合和分子链另外一端的苄基氢(峰 g)的化学位移; δ 2.90～2.80 处是聚合物链端基团 CH$_3$OCOC**H**(CH$_3$)-中-CH-的氢化学位移; 在 δ 2.80～1.10 范围内连续的几组包峰对应于聚合物主链上 d, e, f 和 g 位置上的各种氢的化学位移; δ 1.10～0.80 的峰对应于聚合物链端基团 CH$_3$OCOCH(C**H**$_3$)-中甲基氢的化学位移. PS-*co*-PPFS 共聚物的 ^{19}F NMR 显示出三组 F 的化学位移, 分别在 δ －141, －157 和－162. 另外, 聚合物的元素分析结果表明, 聚合物 A～D 中的 F 含量分别为 22.7, 26.0, 24.5 和 24.7 wt%. 上述 GPC, ^{1}H NMR, ^{19}F NMR 和元素分析的结果确证了所合成的 PS-*co*-PPFS 共聚物的分子链结构.

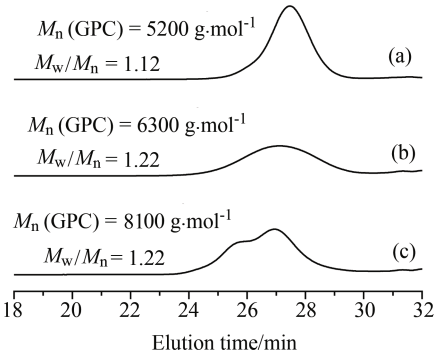

图 1　PS-*co*-PPFS 共聚物的 GPC 谱图

Figure 1　GPC traces of PS-*co*-PPFS copolymers

(a) Sample A; (b) Sample C; (c) Sample D

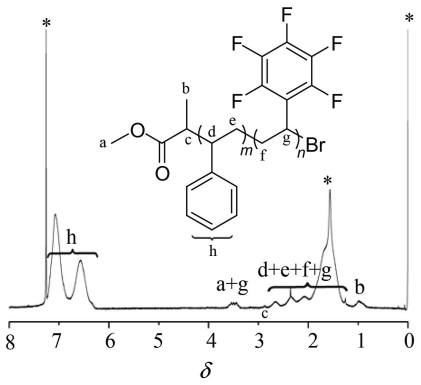

图 2　PS-*co*-PPFS 共聚物的 ^{1}H NMR ($CDCl_3$)谱图

Figure 2　^{1}H NMR spectrum of PS-*co*-PPFS copolymer (in $CDCl_3$)

2.2　多孔薄膜的制备及其表面形貌

在有序多孔薄膜研究领域, 很多基于 PS 的各种拓扑链结构和化学组成的聚合物得到应用. 在 PS 聚合物中引入一定量的 F 元素, 将对其亲憎水性产生影响. 在本工作中, 我们将上述 PS-*co*-PPFS 共聚物样品 B 以及与其分子量大小相当的 PS 均聚物分别制备成多孔薄膜, 进行对比研究.

与动态呼吸图法[17~24]相比, 静态呼吸图法更易控制并且重现性好. 在呼吸图法中, 制膜温度、湿度、溶剂种类、聚合物种类、聚合物浓度等诸多因素对多孔薄

膜的形貌均产生不同程度的影响. 本文采用静态呼吸图法制备上述聚合物多孔薄膜, 主要研究三种溶剂(CS_2, $CHCl_3$ 和 CH_2Cl_2)对多孔薄膜形貌的影响.

图 3 是以 CS_2 为溶剂时, PS-*co*-PPFS 共聚物样品 B 和 PS 多孔薄膜的 SEM 图片. 从图 3(a)可以看出, 由 PS 的 CS_2 溶液未能制备得到多孔薄膜, 薄膜表面只是存在一些大小不均一的“窝”状结构. PS-*co*-PPFS 薄膜表面却能够显示出多孔结构(如图 3(b)), 然而孔的排列有序性差, 而且明显呈现出两种不同大小的孔结构, 其平均孔径分别为 0.57 和 0.35 μm. 上述两种聚合物的形貌存在较大差异的原因有待通过进一步研究给出解释.

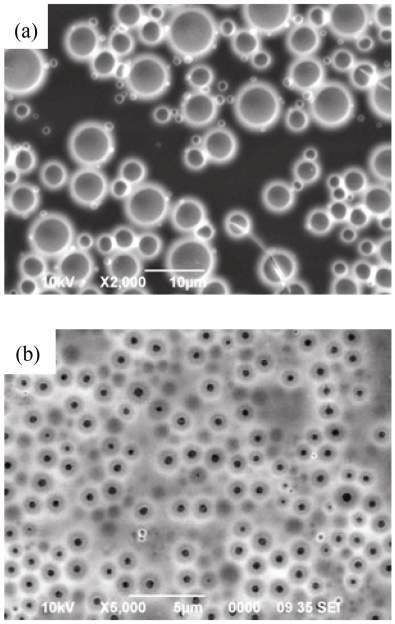

图 3 在 11 ℃以 CS_2 为溶剂制备的多孔薄膜 SEM 图片

Figure 3 SEM pictures of porous films fabricated at 11 ℃ in CS_2 as solvent

(a) PS; (b) PS-*co*-PPFS

以 $CHCl_3$ 为溶剂制备的上述聚合物多孔薄膜的 SEM 图片如图 4 所示. PS 薄膜多孔结构的排列有序性和孔径的均一性得到提高, 平均孔径为 1.90 μm, 同时存在个别直径约在 1.50 μm 左右的孔结构(图 4(a)). PS-*co*-PPFS 多孔薄膜(图 4(b))表面孔结构的有序性得到提高, 然而孔径大小依然显示出不同的两种, 平均孔径分别为 0.75 和 0.37 μm, 均明显小于 PS 多孔薄膜的孔径. 这一现象可能是由于含氟聚合物链段的存在增加了 PS-*co*-PPFS 聚合物的疏水性造成的. 当水蒸气冷凝区域的聚合物含氟链段较多时, 由于其超疏水性, 使得这个区域形成的水滴较小; 而在含氟链段聚集较少的区域, 则会形成较大的水滴, 在溶剂和水挥发之后形成较大的孔径.

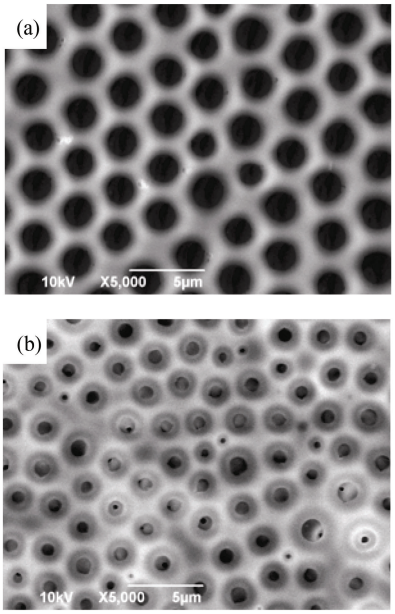

图 4 在 11 ℃以 $CHCl_3$ 为溶剂制备的多孔薄膜 SEM 图片

Figure 4 SEM pictures of porous films fabricated at 11 ℃ in $CHCl_3$ as solvent

(a) PS; (b) PS-*co*-PPFS

与 $CHCl_3$ 溶液体系的结果一样, 利用 CH_2Cl_2 溶液制备的 PS 多孔薄膜也具有有序排列的孔结构和均一的孔径. 然而, 其平均孔径为 1.32 μm(图 5(a)), 比 PS 多孔薄膜(图 4(a))的孔径(1.90 μm)小.

由 PS-*co*-PPFS 的 CH_2Cl_2 溶液制备的薄膜呈现无序排列的多孔结构(图 5(b)), 而且孔径大小不均一, 主要为平均孔径分别是 0.60 和 0.28 μm 的孔, 比其 $CHCl_3$ 溶液所得多孔薄膜的平均孔径(0.75 和 0.37 μm)小.

将所得多孔薄膜揭去部分表层后, PS-*co*-PPFS 呈现出成膜前由 CH_2Cl_2 溶液中聚合物包裹的水滴所占据空间的形貌, 其直径大小不一、约在 1.0～2.0 μm 之间(如图 5(c)右上部分).

3 结论

利用 ATRP 聚合方法, 在三种不同溶剂体系中成功制备了结构可控的 PS-*co*-PPFS 共聚物. 其分子链结构用 ^{1}H NMR、^{19}F NMR、元素分析和 GPC 方法得到了确证. 然后, 分别以 CS_2, $CHCl_3$ 和 CH_2Cl_2 作为溶剂, 利用静态呼吸图法制备了 PS-*co*-PPFS 共聚物和 PS 的多孔薄膜, 用 SEM 观察膜的成孔情况. 研究发现: 在本实验条件下, (1) 以 CS_2 为溶剂, PS 均聚物不能形成具有多孔结构的薄膜, 而 PS-*co*-PPFS 共聚物能够形成多孔薄膜, 但其孔结构呈无序排列; (2) 以 $CHCl_3$ 和 CH_2Cl_2 为溶剂时, PS 均聚物能形成有序结构的多孔薄膜, 前者比后者的平均孔径大; 相比而言, 以 $CHCl_3$ 为溶剂制备的

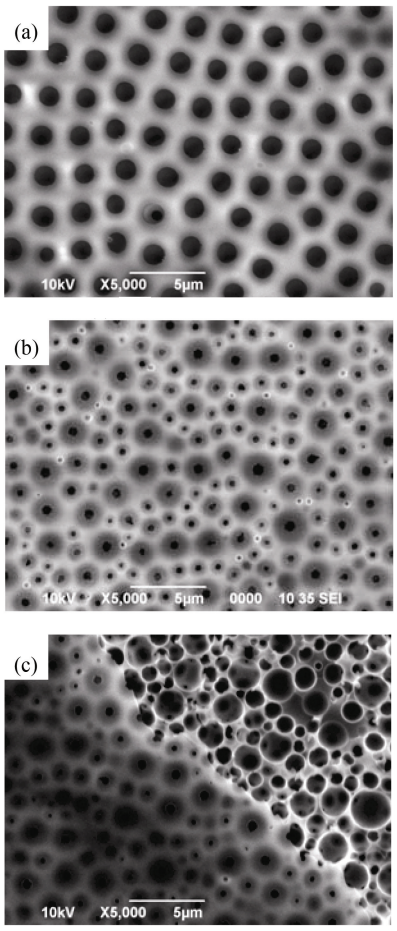

图 5 在 11 ℃以 CH_2Cl_2 为溶剂制备的多孔薄膜 SEM 图片

Figure 5 SEM pictures of porous films fabricated at 11 ℃ in CH_2Cl_2 as solvent

(a) PS; (b) PS-*co*-PPFS; (c) PS-*co*-PPFS with partially peeled surface

PS-*co*-PPFS 共聚物多孔膜的孔结构有序性较好, 其平均孔径较大.

References

1 Krafft, M. P. *J. Polym. Sci*., *Part A*: *Polym. Chem*. **2006**, *44*, 4251.

2 Krafft, M. P.; Riess, J. G. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1714.

3 Nurmi, L.; Kontturi, K.; Houbenov, N.; Laine, J.; Ruokolainen, J.; Seppala, J. *Langmuir* **2010**, *26*, 15325.

4 Lou, L. P.; Koike, Y.; Okamoto, Y. *J. Polym. Sci. Part A*: *Polym. Chem*. **2010**, *48*, 4938.

5 Yuan, Y.; Zhang, M. Z.; Zhang, H.; Ni, P. H. *Acta Chim. Sinica* **2010**, *68*, 1537 (in Chinese).
(袁媛, 张明祖, 张虎, 倪沛红, 化学学报, **2010**, *68*, 1537.)

6 Li, X. Y.; Qiu, N.; Li, X. X.; Han, Z. W. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 1425 (in Chinese).
(李晓艳, 仇年, 李欣欣, 韩哲文, 化学学报, **2011**, *69*, 1425.)

7 Hulteen, J. C.; Jirage, K. B.; Martin, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6603.

8 Lu, X. Y.; Zhang, C. C.; Han, Y. C. *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1606.

9 Yabu, H.; Shimomura, M. *Langmuir* **2005**, *21*, 1709.

10 Yabu, H.; Takebayashi, M.; Tanaka, M.; Shimomura, M. *Langmuir* **2005**, *21*, 3235.

11 Yabu, H.; Shimomura, M. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5231.

12 Beattie, D.; Wong, K. H.; Williams, C.; Poole-Warren, L. A.; Davis, T. P.; Barner-Kowollik, C.; Stenzel, M. H. *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 1072.

13 Jin, J.; Wan, L. S.; Ke, B. B.; Xu, Z. K. *Prog. Chem.* **2010**, *22*, 2173 (in Chinese).
(金晶, 万灵书, 柯蓓蓓, 徐志康, 化学进展, **2010**, *22*, 2173.)

14 Li, L.; Zhong, Y. W.; Chen, C. K.; Li, J. *Acta Phys.-Chim. Sin*. **2010**, *26*, 1135 (in Chinese).
(李磊, 钟雅文, 陈财康, 李剑, 物理化学学报, **2010**, *26*, 1135.)

15 Du, M. C.; Zhu, P. L.; Yan, X. H.; Su, Y.; Song, W. X.; Li, J. B. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4238.

16 Wan, L.-S.; Li, J. W.; Ke, B. B.; Xu, Z. K. *J. Am. Chem. Soc*. **2012**, *134*, 95.

17 Widawski, G.; Rawiso, M.; François, B. *Nature* **1994**, *369*, 387.

18 Bunz, U. H. F. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 973.

19 Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C.; Davis, T. P. *J. Polym. Sci. Part A*: *Polym. Chem.* **2006**, *44*, 2363.

20 Connal, A.; Qiao, G. G. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 3024.

21 Bolognesi, A.; Mercogliano, C.; Yunus, S. *Langmuir* **2005**, *21*, 3480.

22 Cheng, C. X.; Tian, Y.; Shi, Y. Q.; Tang, R. P.; Xi, F. *Langmuir* **2005**, *21*, 6576.

23 Wong, K. H.; Davis, T. P.; Barner-Kowollik, C. J.; Stenzel, M. H. *Polymer* **2007**, *48*, 4950.

24 Dong, W. Y.; Zhou, Y. F.; Yan, D. Y.; Mai, Y. Y.; He, L.; Jin, C. Y. *Langmuir* **2009**, *25*, 173.

25 Li, L.; Chen, C. K.; Zhang, A. J.; Liu, X. Y.; Cui, K.; Huang, J.; Ma, Z.; Han, Z. H. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *331*, 446.

26 Li, L.; Zhong, Y. W.; Ma, C. Y.; Li, J.; Chen, C. K.; Zhang, A. J.; Tang, D. L.; Xie, S. Y.; Ma, Z. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4977.

27 Ma, C. Y.; Zhong, Y. W.; Li, J.; Chen, C. K.; Gong, J. L.; Xie, S. Y.; Li, L.; Ma, Z. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2367.

28 Li, L.; Li, J.; Zhong, Y. W.; Chen, C. K.; Ben, Y.; Gong, J. L.; Ma, Z. *J. Mater. Chem*. **2010**, *20*, 5446.

29 Li, L.; Zhong, Y. W.; Gong, J. L.; Li, J.; Chen, C. K.; Zeng, B. R.; Ma, Z. *Soft Matter* **2011**, *7*, 546.

30 Li, J.; Zhao, Q. L.; Chen, J. Z.; Li, L.; Huang, J.; Ma, Z.; Zhong, Y. W. *Polym. Chem*. **2010**, *1*, 164.

31 Li, Q. Z.; Zhang, G. Y.; Chen, J. Z.; Zhao, Q. L.; Lu, H. C.; Huang, J.; Wei, L. H.; D'Agaosto, F.; Boisson, C.; Ma, Z. *J. Polym. Sci. Part A*: *Polym. Chem*. **2011**, *49*, 511.

32 Li, Q. Z.; Zhang, G. Y.; Huang, J.; Zhao, Q. L.; Wei, L. H.; He, Z. H.; Ma, Z. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 497 (in Chinese).
(李启蒸, 张国艺, 黄晋, 赵巧玲, 魏柳荷, 何占航, 马志, 化学学报, **2011**, 6*9*, 497.)

33 Lü, H. C.; Xu, S. G.; Zhao, Q. L.; Huang, J.; Cao, S. K.; Ma, Z. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 1126 (in Chinese).
(吕会朝, 徐慎刚, 赵巧玲, 黄晋, 曹少魁, 马志, 化学学报, **2011**, *69*, 1126.)

34 Geng, F. H.; Chen, J. Z.; Zhao, Q. L.; Li, J.; Ma, Z. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 2741 (in Chinese).
(耿风华, 陈健壮, 赵巧玲, 李剑, 马志, 化学学报, **2011**, *69*, 2741.)

35 Zhang, C. P.; Wang, Z. L.; Chen, Q. Y.; Zhang, C. T.; Gu, Y. F.; Xiao, J. C. *Eur. J. Inorg. Chem*. **2010**, *22*, 3419.

(A1112264 Lu, Y.)