http://pmse.scu.edu.cn

兼具优异光学性能和疏水疏油性能的含氟聚降冰片烯二甲酰亚胺的制备与性能

薛 溪[1,2]，向洋洋[1,2]，郑朝晖[1]，潘 毅[1]，邓瑾妮[1,3]

(1. 中国科学院成都有机化学研究所，四川 成都 610041；2. 中国科学院大学，北京 100049；3. 西华大学理学院，四川 成都 610039)

摘 要：针对聚降冰片烯材料的传统热性能提高改性策略会导致光学性能大大下降的问题，文中以全氟己基碘烷、对溴苯胺和纳迪克酸酐等原料设计合成了一种侧基带有对全氟己基苯结构的降冰片烯二甲酰亚胺单体，并将其通过开环易位聚合制备了一种新型含氟降冰片烯基均聚物(PNANPF6)，以及合成了侧基分别为苯(PNANP)、对甲基苯(PNANPC1)、对三氟甲基苯(PNANPF1)、对己基苯(PNANPC6)4种结构相似的均聚物作为对照，通过核磁共振波谱和红外光谱表征证明了聚合物的成功制备。结果表明，在热性能和力学性能可基本保持的前提下，PNANPF6的水/正十二烷接触角相比PNANP提高了18°/26°；在400 nm/800 nm处的透光率相比PNANP提高了36%/22%。充分证明酰亚胺、苯环和全氟己基结构的引入可协同提高降冰片烯聚合物的光学性能和疏水疏油性能。为新型多功能降冰片烯聚合物的制备提供一条新思路。

关键词：降冰片烯二甲酰亚胺；含氟降冰片烯基均聚物；光学性能；疏水疏油性

中图分类号：TQ316.341 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2024)01-0142-09

降冰片烯及其衍生物在当今社会中发挥着越来越重要的作用，这类化合物已经应用于医药、农业、微电子学以及气体分离膜等领域[1,2]。降冰片烯单体可通过开环易位聚合(Ring-opening metathesis polymerization, ROMP)法简单高效地合成以碳碳双键为聚合物主链的聚降冰片烯，其反应活性高、稳定性好且不可逆。聚降冰片烯具有良好的透明性、柔韧性和化学稳定性，因此在显示器件、光学薄膜以及柔性太阳能电池等领域具有广阔的应用前景[2~4]。

然而，聚降冰片烯的玻璃化转变温度(T_g)在50 ℃以下[5]，难以满足电子元器件等材料的需要，这很大程度上限制了聚降冰片烯的应用领域。近年来的研究发现，聚降冰片烯结构中引入苯环和酰亚胺结构，可有效提高材料的T_g、热稳定性和力学性能[6~9]。原因在于，酰亚胺和苯环作为刚性结构的引入，能限制聚合物的链段运动，从而引起整体聚合物T_g上升。同时，由于C—N键键能大、苯环结构稳定，聚合物的耐热性也因此提高。例如，聚(N-苯-降冰片烯-5,6-二羰基亚胺)的T_g达到了222 ℃，热降解温度达到418 ℃[6]；聚(N-氯/溴/碘苯-降冰片烯-5,6-二羰基亚胺)的T_g分别达到了211 ℃，238 ℃和186 ℃。这类热塑性聚合物由于具有高的T_g和良好的耐热性，可用作电子和电气设备的绝缘部件[7,8]。

然而，酰亚胺结构中的胺(电子供体)与酐(电子受体)存在分子内或分子间的电荷络合转移(CT)作用，导致聚降冰片烯的透光率急剧下降；加之苯环的高度芳香共轭性亦会提高胺作为电子供体的能力，导致聚合物材料透光率进一步下降，因而造

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0271
收稿日期：2023-03-15
基金项目：中国科学院“西部青年学者”项目(2022-2024)；四川省自然科学基金杰出青年基金(2023-2025)；天府万人计划——天府科技菁英项目(2019-2023)
通讯联系人：潘毅，主要从事智能高分子材料研究，E-mail: yipan@cioc.ac.cn；
邓瑾妮，主要从事含氟高分子材料研究，E-mail: dengjinniddd@163.com

成此类具有苯环和酰亚胺结构的降冰片烯聚合物在光学领域的应用严重受阻。解决这一难题通常有2种方法:一是通过在聚合物中引入线型或环状结构来增加链间距,减少分子内或分子间的CT作用;二是在苯环上引入强吸电子基团抑制CT作用[10~13]。Huang等通过在聚酰亚胺中引入了叔丁基以及环己基增大聚合物链间距,有效抑制了CT作用,合成的一系列聚酰亚胺在可见光范围内(400~760 nm)的平均透过率达到86%~90%[11];Wang等在芳香型聚酰亚胺中引入了具有强吸电子作用的三氟甲基,有效抑制了CT作用,该类聚酰亚胺薄膜在紫外光波长400 nm时的透光率均在70%以上[12];Ha等合成了聚(N-氯苯基-降冰片烯-5,6-二羰基亚胺),利用氯原子的吸电子作用,有效抑制了CT作用,该聚合物薄膜在可见光区域的平均透射率达到97%[7]。因此,在与聚降冰片烯酰亚胺相连接的苯环上引入线型含氟烷基,因其既具有强吸电子能力,又能增加链间距,有望更大程度上提升材料的光学性能。再者,含氟烷基具有低表面能性质,可赋予材料疏水疏油性能[14],实现材料的多功能化,满足现有电子元器件防水的需求。目前已有研究通过直接引入含氟烷基成功提升了聚降冰片烯表面的疏水疏油性能[15~17],但对于聚降冰片烯光学性能和热性能的研究并未涉及,在聚降冰片烯结构中引入酰亚胺、苯环以及线型含氟烷烃结构的研究尚未报道。因此,利用该结构同时获得具有良好热性能、光学性能以及疏水疏油性能材料的研究具有创新性。

本文通过C—C偶联反应和亲核取代反应设计制备在一种新型结构中同时引入苯环、酰亚胺和含氟烷基的降冰片烯类单体,再通过ROMP法将该单体均聚获得兼具较好热性能、光学性能和表面疏水疏油性能的含氟聚降冰片烯基材料。为多功能聚降冰片烯材料的制备提供了一条新路线、新方法,也为该材料应用领域的拓展打下了前期基础。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

对溴苯胺(NPBr, 99%)、铜粉(分析纯)、1,2-二氯乙烷(99%)、纳迪克酸酐(NA, 99%)、1,1,2,2-四氯乙烷(98%):上海麦克林生化科技股份有限公司;二甲基亚砜(DMSO, 99%)、对己基苯胺(95%)、对三氟甲基苯胺(98%)、乙基乙烯基醚(EVE, 98%):上海吉至生化科技有限公司;全氟己基碘烷:97%,上海迈瑞尔生化科技有限公司;甲基叔丁基醚、无水甲醇、冰乙酸、正己烷、石油醚、三氯甲烷:分析纯,成都市科隆化学品有限公司;无水乙醇、无水硫酸镁(分析纯)、二氯甲烷(分析纯):广东光华科技股份有限公司;Grubbs二代催化剂(Grubbs2):98%,安徽泽升科技有限公司;苯胺:分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;对甲苯胺:99%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;柱层层析硅胶:100~200 mesh,青岛海洋化工有限公司;正十二烷:98%,北京百灵威科技有限公司;盐酸:36%~38%,广东省汕头市西陇化工厂;氘代氯仿($CDCl_3$):99.99%,赛谱锐思(北京)科技有限公司;氮气:高纯氮气;水:去离子水。

核磁共振仪:AMX-300型,德国Bruker;傅里叶变换红外光谱仪:MX-1E型,美国Nicolet;差示扫描量热仪:DSC-3型,瑞士Mettler-Toledo;热重分析仪:TGA-2型,瑞士Mettler Toledo;多功能电子能谱仪:XSAM-800型,英国Kratos;静态接触角测量仪:JC2000D1型,上海中辰数字技术设备有限公司;微机控制电子万能试验机:CMT4503型;紫外-可见分光光度计:Alpha-1860型,上海谱元仪器有限公司。

1.2　制备过程

1.2.1　单体合成:N-苯-降冰片烯-5,6-二羰基亚胺(NANP)、N-对甲基苯-降冰片烯-5,6-二羰基亚胺(NANPC1)、N-对三氟甲基苯-降冰片烯-5,6-二羰基亚胺(NANPF1)、N-对己基苯-降冰片烯-5,6-二羰基亚胺(NANPC6)按文献中的方法合成[6~8]。

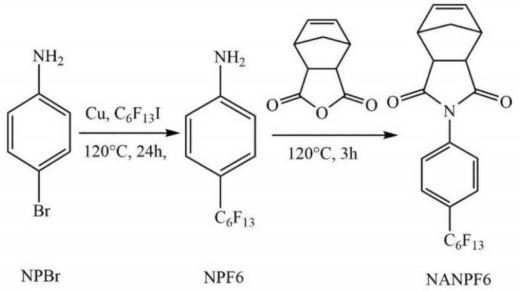


Fig. 1　Synthetic route of the fluorinated monomer NANPF6

N-对全氟己基苯-降冰片烯-5,6-二羰基亚胺(NANPF6)合成路线如Fig.1所示。称取3.44 g (20 mmol) NPBr, 5 g铜粉, 100 mL DMSO于500 mL三颈烧瓶中并加热至60 ℃; 称取11.15 g (25 mmol)全氟己基碘烷溶于20 mL二甲基亚砜, 逐滴加入三颈

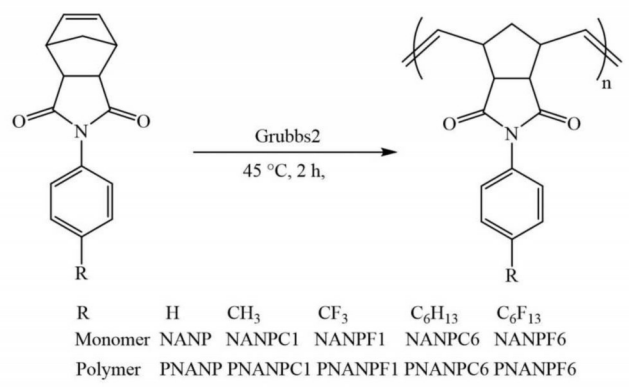


Fig. 2 Synthetic route of polymers

烧瓶中。滴加结束后，升温至120 ℃，在氮气保护下反应24 h。待冷却至室温，将反应混合物倒入装有100 mL去离子水、200 mL甲基叔丁基醚的烧杯中，搅拌5 min后过滤2次。取滤液中醚层并用30 mL去离子水洗涤3次，再使用无水硫酸镁干燥；减压蒸馏后得到深棕色液体NPF6。无需提纯，直接进行下一步反应。

称取3.28 g (20 mmol) NA溶解于15 mL冰乙酸加热至120 ℃。将上述深棕色液体溶于15 mL冰乙酸逐滴加入反应容器，于120 ℃反应3 h后，将反应混合物倒入装有70 mL去离子水的烧杯中，过滤出灰色沉淀物并用50 mL二氯甲烷溶解，使用30 mL去离子水洗涤3次，用无水硫酸镁干燥后减压蒸馏得到固体混合物。用正己烷重结晶2次得到白色粉末，通过柱层析（二氯甲烷和石油醚的体积比1.5:1）提纯并在真空烘箱内干燥后得到白色粉末NANPF6。

1.2.2 聚合物的合成：Fig.2列出了以下5种聚合物的ROMP反应式。聚(N-苯-降冰片烯-5,6-二羰基亚胺)(PNANP)、聚(N-对甲基苯-降冰片烯-5,6-二羰基亚胺)(PNANPC1)、聚(N-对三氟甲基苯-降冰片烯-5,6-二羰基亚胺)(PNANPF1)、聚(N-对己基苯-降冰片烯-5,6-二羰基亚胺)(PNANPC6)和聚(N-对全氟己基苯-降冰片烯-5,6-二羰基亚胺)(PNANPF6)的合成方法如下，以PNANPF6为例。

称取3.9 g (7 mmol) NANPF6溶于9 mL 1,1,2,2-四氯乙烷中并进行3次置换氮气操作。称取12 mg (0.014 mmol) Grubbs2溶于1 mL 1,1,2,2-四氯乙烷并注射加入单体溶液中，在45 ℃搅拌2 h后加入0.50 g (7 mmol) EVE再搅拌30 min得到黄色胶状物，加入过量无水甲醇后过滤，将胶状物溶解于含有少量1mol/L盐酸的三氯甲烷后再加入过量无水甲醇并过滤，得到白色沉淀物PNANPF6。

使用相同方法分别称取等物质的量的另外4种单体合成聚合物PNANP，PNANPC1，PNANPF1及PNANPC6。

1.2.3 材料薄片的制备：将纯化烘干后的聚合物分别在210~230 ℃热压成型，制备得到0.5 mm厚度的PNANP，PNANPC1，PNANPC6，PNANPF1和PNANPF6薄片。

1.3 聚合物的结构表征

1.3.1 核磁共振氢谱（1H-NMR）和氟谱（19F-NMR）分析：将纯化后的单体分别以20 mg/mL溶于氘代氯仿制备样品，通过核磁共振仪进行检测。

1.3.2 红外吸收光谱（FT-IR）分析：分别取20 mg纯化烘干后的聚合物，KBr压片法制样，采用傅里叶变换红外光谱仪进行分析。

1.3.3 聚合物玻璃化转变温度测试：使用差示扫描量热仪（DSC）对聚合物进行检测。在氮气条件下，于40 ℃至230 ℃范围内以10 ℃/min升温，T_g由第2次升温曲线测定。

1.3.4 聚合物热失重温度测试：使用热重分析仪（TA）对聚合物进行检测。在氮气条件下，以10 ℃/min升温至600 ℃并测定热失重情况。

1.4 材料薄片的性能测试

1.4.1 材料疏水疏油性能测试：使用静态接触角测量仪进行测试。分别将水和正十二烷滴加在PNANP，PNANPC1，PNANPC6以及PNANPF1材料薄片上，记录材料表面液滴接触角，共测试3次取平均值。将水和正十二烷分别滴加在PNANPF6薄片上，记录滴加后第0 s，10 s，20 s，30 s和60 s的液滴接触角，测试3次取平均值。

1.4.2 材料表面元素分析:使用多功能电子能谱仪对PNANPF1和PNANPF6薄片进行材料表面光电子能谱分析(XPS)。

1.4.3 材料光学性能测试:使用紫外-可见分光光度计测定PNANP，PNANPC1，PNANPC6，PNANPF1及PNANPF6薄片在200~800 nm波长范围内光的透过率。

1.4.4 材料力学性能测试:使用微机控制电子万能试验机以10 mm/min对长2.5 mm、宽0.5 mm的PNANP,PNANPC6及PNANPF6矩形薄片进行拉伸性能测试,每种材料测试3次,记录每种材料的拉伸强度和断裂伸长率。

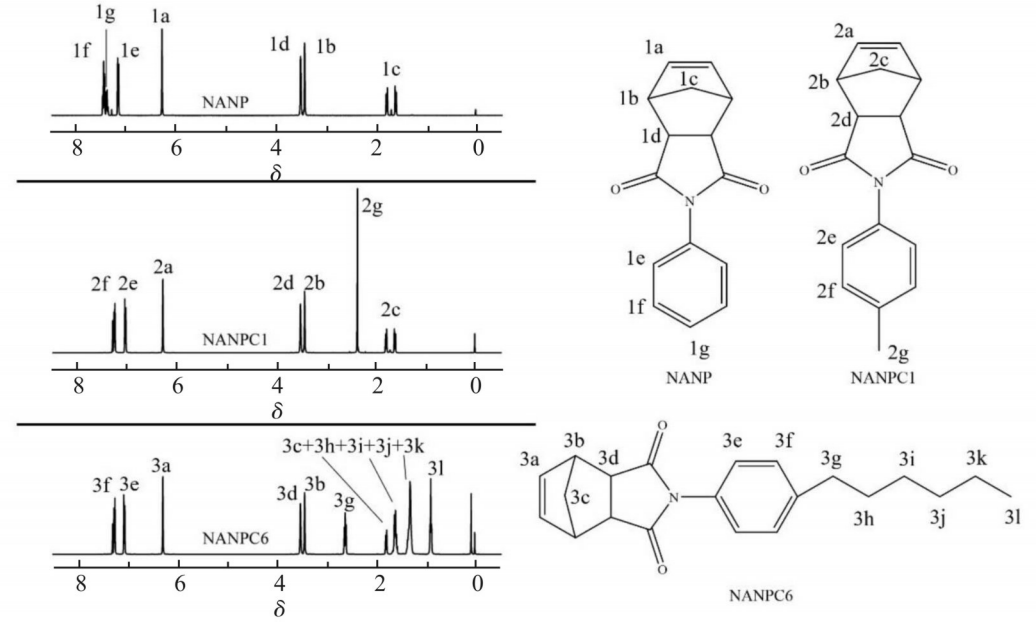


Fig. 3 ^{1}H-NMR spectra of NANP, NANPC1 and NANPC6 in CDC_{l3}

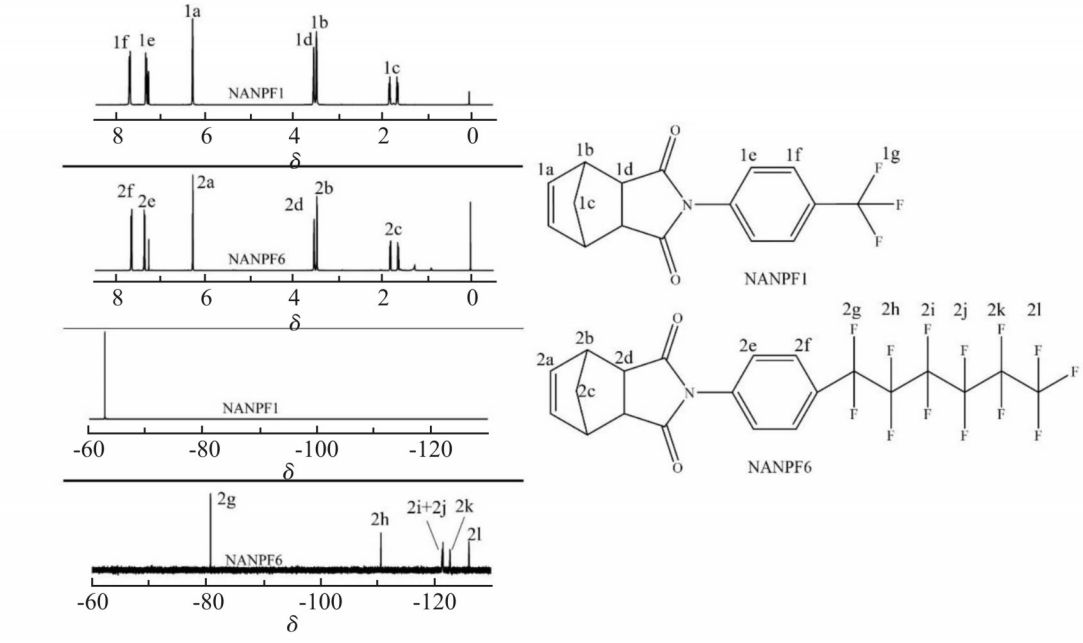


Fig. 4 ^{1}H-NMR and ^{19}F-NMR spectra of NANPF1 and NANPF6 in CDC_{l3}

2 结果与讨论

2.1 具有苯环、酰亚胺和含氟烷基结构的降冰片烯单体的结构表征

由Fig.3可知，5种单体在核磁共振氢谱中δ1~7均出现了降冰片烯特征峰；而NANP在δ7~8出现了面积比为2:1:2的苯环特征峰，其余单体在δ7~8之间则出现了面积比为1:1的苯环特征峰。NANPC1和NANPC6在δ1~3分别出现了与自身结构相符合的甲基特征峰和亚甲基特征峰。由Fig.4可以看出，NANPF1和NANPF6在核磁共振氟谱中δ(−130~−60)分别出现了与自身结构一致的二氟亚甲基特征峰以及三氟甲基特征峰。以上结果表明了5种单体的成功合成。

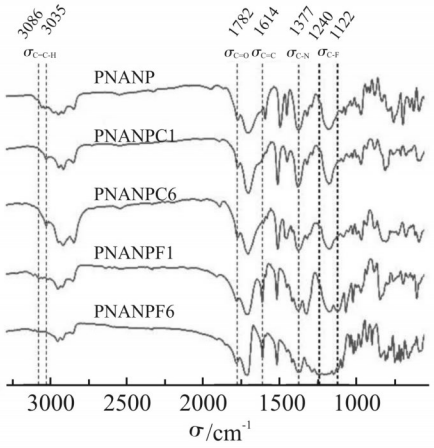


Fig. 5 FT-IR spectra of PNANP, PNANPC1, PNANPC6, PNANPF1 and PNANPF6

2.2 新型降冰片烯聚合物的结构表征

对开环易位聚合后的5种聚合物分别进行FT-IR分析，结果如Fig.5所示。PNANP，PNANPC1和PNANPC6均在3035 cm^{-1}附近出现C=C—H键伸缩振动峰；PNANPF1和PNANPF6则在3086 cm^{-1}附近出现C=C—H键伸缩振动峰，表明聚合反应成功进行。5种聚合物在1782 cm^{-1}出现C=O伸缩振动峰；在1717 cm^{-1}和1614 cm^{-1}附近出现C=C伸缩振动峰；在1377 cm^{-1}附近出现C—N伸缩振动峰；仅有PNANPF1和PNANPF6在1201 cm^{-1}和1240 cm^{-1}出现C—F伸缩振动峰。以上结果进一步验证了5种聚合物的成功合成。

2.3 材料的光学性能

Fig.6给出了PNANP，PNANPC1，PNANPC6，PNANPF1和PNANPF6薄片的紫外-可见光谱图。由图可知，随着聚合物侧链长度的增加，分子链间距增大，有效抑制了分子间的CT作用，提高了材料光学性能。但若侧链为具有供电子性能的烷基长链，其对分子内和分子间CT作用的抑制性会减弱，因此呈现出PNANPC1光学性能比PNANP降低；PNANPC6光学性能与PNANP相差不多的现象。然而，当强负电性的含氟链段引入后，吸电子作用和苯环共轭性的减弱协同，使得PNANPF6薄片在400 nm以上波段的透过率均大于40%，相比PNANP薄片提高了36%；在760 nm处的透过率达到80%，相比PNANP薄片提高了22%。

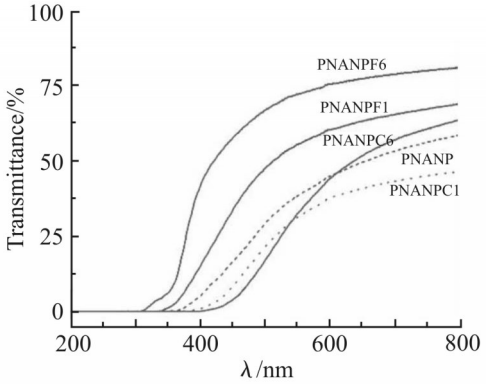


Fig. 6 UV spectra of PNANP, PNANPC1, PNANPC6, PNANPF1 and PNANPF6 flake

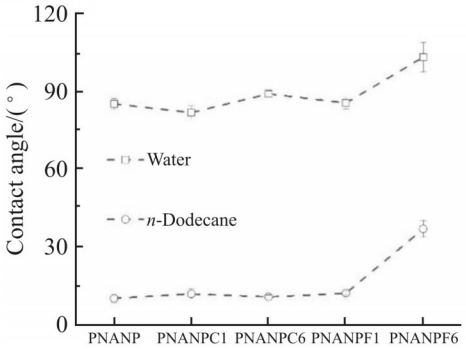


Fig. 7 Contact angle of water/n-dodecane of PNANP, PNANPC1, PNANPC6, PNANPF1 and PNANPF6 flakes

2.4 材料的表面性能

对PNANP，PNANPC1，PNANPC6，PNANPF1和PNANPF6薄片进行水和正十二烷（油）的接触角测试。如Fig.7所示，PNANP，PNANPC1，PNANPC6和PNANPF1薄片的疏水疏油性无明显差异，水接触角均在80°~90°，油接触角均小于15°，而PNANPF6薄片的水接触角和油接触角分别达到了103°和37°，明显高于另外4种薄片。Fig.8记录了PNANPF6薄片在滴加后60 s内的接触角变化情况，在60 s内，PNANPF6薄片的水触角能保持在100°以上，油接触角可以保持在30°以上。以上结果表明，

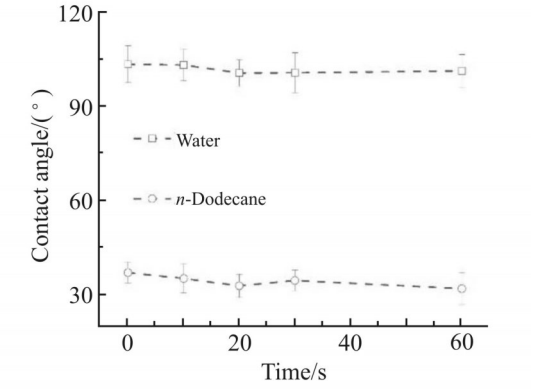


Fig. 8 Contact angle of water/n-dodecane of PNANPF6 flake in 60 s

由于氟原子的低表面能特性，全氟己基的引入，可大大提高聚合物氟含量；同时由于氟烷基长度的增加，可增强氟链段向表面的迁移聚集性[18]。因此，与PNANP相比，PNANPF6的水和正十二烷接触角分别提高了18°和26°。

对PNANPF1和PNANPF6薄片的表面元素组成和相对含量进行XPS表征，结果如Fig.9和Tab.1所示。在200~800 eV的扫描光谱中，F1s，O1s，N1s和C1s的特征峰分别出现在690 eV，533 eV，402 eV和285 eV，与实际化学组成相符。

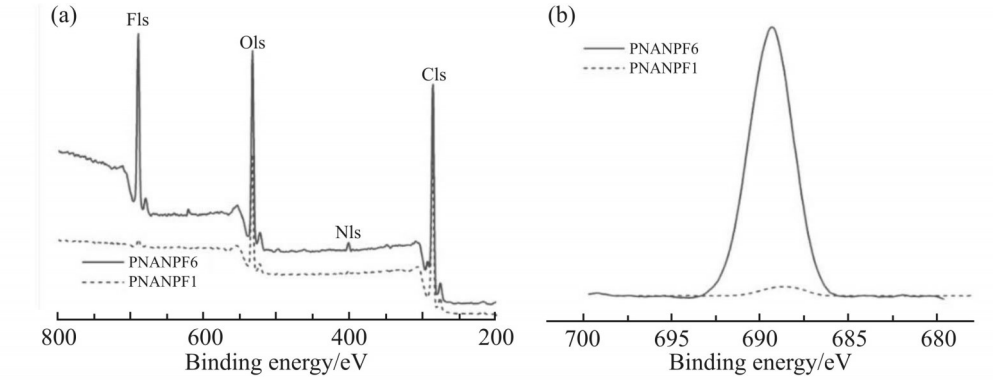


Fig. 9 XPS survey spectra of PNANPF1 and PNANPF6 flakes

(a): wide-scanning spectra of the air-flake interface; (b): deconvolution of the PNANPF1s signal of the air-flake interface

Tab. 1 Surface composition of PNANPF1 and PNANPF6 flakes

Samples	Atomic content/%			
	C	N	O	F
PNANPF1	78.18	1.02	20.12	0.67
PNANPF6	62.50	1.63	21.33	14.55

PNANPF6薄片的表面氟元素相对含量达到14.55%，远高于PNANPF1薄片，该结果充分说明，全氟己基的引入同时在氟含量和链段迁移性方面均有提高作用，表现出材料表面的氟元素含量的大大增加，从而有效改善了材料的疏水疏油性。

2.5　材料的热稳定性

使用差示扫描量热仪测定了聚合物的T_g，5种聚合物的DSC曲线见Fig.10。PNANP的T_g达到了240 ℃，归因于PNANP中只存在聚降冰片烯二甲酰亚胺和苯环这样的刚性结构；相比PNANP，PNANPC1和PNANPF1的T_g分别下降到165 ℃和169 ℃，这是由于甲基或三氟甲基的引入增大了聚合物分子链间的距离，有利于主链运动；但引入己基或全氟己基又会增大聚合物链间的空间位阻，主链运动更加困难[18~20]。所以，PNANPC6和PNANPF6的T_g分别又上升到188 ℃和200 ℃。

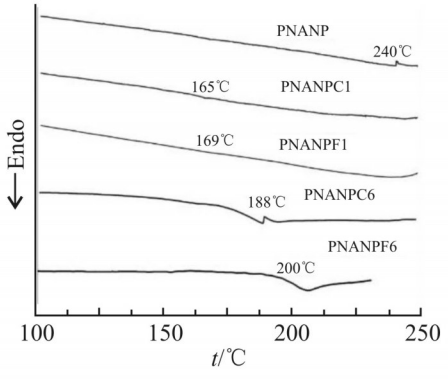


Fig. 10 DSC curves of PNANP, PNANPC1, PNANPC6, PNANPF1 and PNANPF6

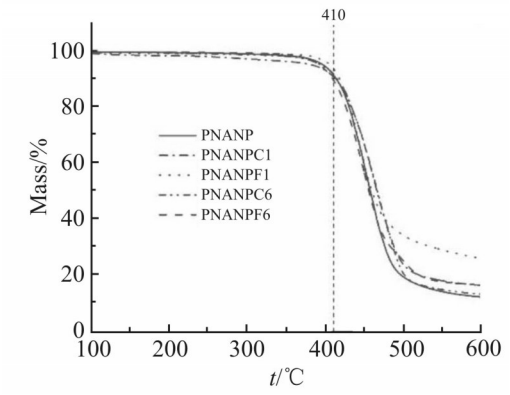


Fig. 11 TGA curves of PNANP, PNANPC1, PNANPC6, PNANPF1 and PNANPF6

而从热重分析中可以看出(Fig.11),在氮气条件下,PNANP,PNANPC1,PNANPC6,PNANPF1以及PNANPF6的热降解温度均超过410 ℃,且5种聚合物的降解曲线没有明显差异。因此,引入含氟线型结构后,T_g相比引入前略有下降;热稳定性相比引入前没有明显变化,材料仍可保持良好的耐热性能。

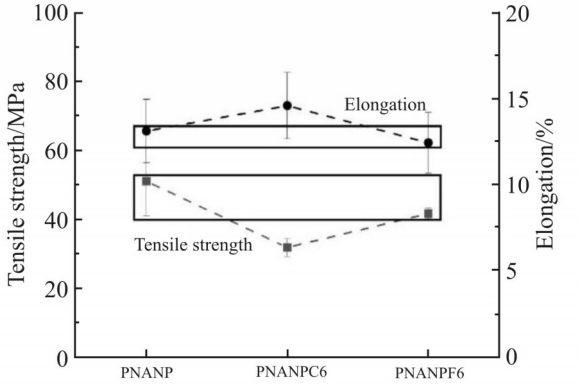


Fig. 12 Tensile strength and elongation at break of PNANP, PNANPC6 and PNANPF6 flakes

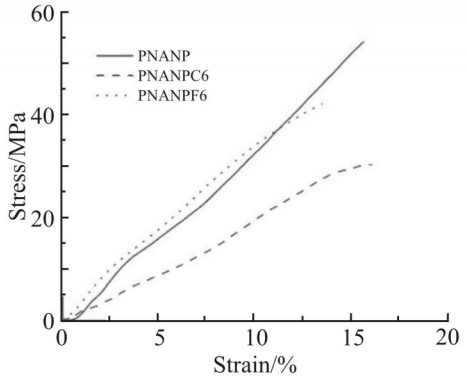


Fig. 13 Stress-strain curves of PNANP, PNANPC6 and PNANPF6 flakes

2.6 材料的力学性能

使用微机控制电子万能试验机测试了PNANP,PNANPC6和PNANPF6薄片的力学性能。如Fig.12和Fig.13所示,相比PNANP薄片,PNANPC6和PNANPF6薄片的拉伸强度略有下降,是由于己基和全氟己基的引入增大了分子链间的距离,从而降低了分子间作用力[19,20]。同时,线型链段的引入也改善了PNANPC6薄片和PNANPF6薄片的柔韧性,导致PNANPC6的断裂伸长率上升;而PNANPF6薄片的断裂伸长率略微降低,可能是由于氟元素引起聚合物分子间相互作用增强(包括氢键)[21]。应力-应变曲线显示,相比PNANP薄片,PNANPF6薄片的弹性模量略有降低;PNANPC6薄片弹性模量明显下降。以上结果表明,含氟链段的引入后,材料的拉伸强度、断裂伸长率和弹性模量相比引入前均略有降低,PNANPF6仍保持较好的力学性能,完全能满足在电子元器件等领域的应用。

3 结论

本文制备了一系列具有烷基和氟烷基长链的降冰片烯二甲酰亚胺类聚合物PNANP,PNANPC1,PNANPC6,PNANPF1和PNANPF6,通过核磁共振氢谱、氟谱以及红外光谱分析表征了以上聚合物的结构。通过紫外-可见光光谱分析、接触角测试、差示扫描量热分析、热重分析和拉伸测试等分别研究了以上聚合物材料的光学性能、表面性质、热性能以及力学性能。研究证实,全氟己基的引入可明显改善材料的疏水疏油性和光学性能,且材料仍保持优异的热性能和较好的力学性能,实现了降冰片烯二甲酰亚胺类聚合物光学性能和疏水疏油性的协同增强。该研究为氟烷基改性多功能聚降冰片烯的制备提供了一条新策略,也为该多功能化聚合物材料的应用拓展奠定了前期基础。

参考文献:

[1] Martin G C, Plano D, Saez N M, *et al*. Norbornene and related structures as scaffolds in the search for new cancer treatments[J]. Pharmaceuticals, 2022, 15: 1465.

[2] Flid V R, Gringolts M L, Shamsiev R S, *et al*. Norbornene, norbornadiene and their derivatives: promising semi-products for organic synthesis and production of polymeric materials[J]. Russian Chemical Reviews, 2018, 87: 1169-1205.

[3] Alentiev D A, Bermeshev M V. Design and synthesis of porous organic polymeric materials from norbornene derivatives[J]. Polymer Reviews, 2022, 62: 400-437.

[4] Choinopoulos I. Grubbs' and Schrock's catalysts, ring opening metathesis polymerization and molecular brushes- synthesis, characterization, properties and applications[J]. Polymers, 2019, 11: 298.

[5] Contreras A P, Tlenkopatchev M A, Ogawa T, *et al*. Synthesis and oxygen permeability of polynorbornene with tosylate side chain group[J]. Polymer Journal, 2002, 34: 49-53.

[6] Vargas J, Martinez A, Santiago A A, *et al*. The effect of fluorine atoms on gas transport properties of new polynorbornene dicarboximides[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2009, 130: 162-168.

[7] Park S, Choi M C, Cho H J, *et al*. Syntheses and characterization of functionalized polynorbornene dicarboximides for flexible substrates[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2013, 24: 249-257.

[8] Cetinkaya S, Ozker T. Homogeneous catalysis in the preparation of new carboximide- based thermoplastic polymers[J]. Applied Catalysis A-General, 2010, 382: 85-89.

[9] Leventis N, Leventis S C, Mohite D P, *et al*. Polyimide aerogels by ring- opening metathesis polymerization (ROMP) [J]. Chemistry of Materials, 2011, 23: 2250-2261.

[10] Liu Y Y, Wang Y K, Wu D Y. Synthetic strategies for highly transparent and colorless polyimide film[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139: 52604.

[11] Wu X, Shu C, He X, *et al*. Optically transparent and thermal-stable polyimide films derived from a semi- aliphatic diamine: synthesis and properties[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2020, 221: 1900506.

[12] Yu B, Jiang C, Wang C, *et al*. Synthesis and characterization of highly transparent fluorine- containing copolymer polyimide[J]. Fine Chemicals, 2019, 36: 2406-2410,2430.

[13] Yeo H, Goh M, Ku B C, *et al.* Synthesis and characterization of highly- fluorinated colorless polyimides derived from 4,4 '-((perfluoro- 1,1 '- biphenyl - 4,4 '- diyl) bis(oxy)) bis(2,6-dimethylaniline) and aromatic dianhydrides[J]. Polymer, 2015, 76: 280-286.

[14] Han X, Wu J, Zhang X, *et al*. The progress on antifouling organic coating: from biocide to biomimetic surface[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 61: 46-62.

[15] Escobar C A, Zulkifli A R, Faulkner C J, *et al*. Composite fluorocarbon membranes by surface- initiated polymerization from nanoporous gold- coated alumina[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4: 906-915.

[16] Zhou C, Zhao X, Li H, *et al*. Low ice adhesion surfaces based on flexible fluorinated polymers with a polynorbornene backbone [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12: 53494-53502.

[17] Sung G, Choi M C, Nagappan S, *et al*. Polynorbornene/ fluorosilica hybrids for hydrophobic and oleophobic coatings[J]. Polymer Bulletin, 2013, 70: 619-630.

[18] Xiang Y Y, Xue H, Deng J N, *et al*. Research in fluorinated block copolymer/polystyrene blends with durable antifouling properties based on chain- entanglement[J]. Polymer, 2023, 270: 125780.

[19] Gonzalez F E, Perez G, Niebla V, *et al*. New poly(imide)s bearing alkyl side- chains: a study on the impact of size and shape of lateral groups on thermal, mechanical, and gas transport properties[J]. Membranes, 2020, 10: 141.

[20] Dearman M, Ogbonna N D, Amofa C A, *et al*. Versatile strategies to tailor the glass transition temperatures of bottlebrush polymers [J]. Polymer Chemistry, 2022, 13: 4901-4907.

[21] Han Y, Jiang Y, Tan P, *et al*. Waterborne fluorinated polyurethane containing guanidine for antibacterial and anti- inorganic fouling coatings with improved mechanical properties[J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 173: 107219.

Preparation and Performance of Fluorinated Polynorbornene Dicarboximide with Excellent Optical Properties, Hydrophobicity and Oleophobicity

Hao Xue[1,2], Yangyang Xiang[1,2], Zhaohui Zheng[1], Yi Pan[1], Jinni Deng [1,3]

(1. Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. School of Science, Xihua University, Chengdu 610039, China)

ABSTRACT: The optical properties of polynorbornene materials greatly decreased due to traditional modification strategies of improving thermal properties. A kind of norbornene dicarboximide monomer with the structure of p-perfluorohexyl benzene was designed and synthesized by using perfluorohexyl iodide, p- bromoaniline and nadic anhydride. And a novel fluorinated norbornyl homopolymer (PNANPF6) was prepared by ring- opening metathesis polymerization. As contrast groups, four homopolymers with similar structure including benzene (PNANP), p-methylbenzene (PNANPC1), p- trifluoromethyl benzene (PNANPF1) and p- hexylbenzene (PNANPC6) were synthesized. The structures of polymers were demonstrated by NMR and IR spectra. Under the premise that the thermal and mechanical properties can be basically maintained, the water/n- dodecane contact angle of PNANPF6 is 18°/26° higher than that of PNANP. Besides, the transmittance at 400 nm/800 nm is 36%/22% higher than that of PNANP. These results fully prove that the introduction of imide, benzene and perfluorohexyl structures can synergically improve the optical properties, hydrophobicity and oleophobicity of norbornene polymers. This study provided a new strategy for the preparation of novel multifunctional norbornene polymers, as well as laid a theoretical foundation for the expanding application of polynorbornene materials.

Keywords: norbornene dicarboximide; fluorinated norbornyl homopolymer; optical properties; hydrophobicity and oleophobicity