

多孔聚离子液体的合成与应用

任勇源, 郭江娜, 孙 哲, 胡 寅, 严 锋*

(苏州大学材料与化学化工学部, 苏州 215123)

摘要:聚离子液体(Poly(ionic liquid)s, PIL)是分子结构中含有离子液体结构单元的一类离子聚合物,兼具离子液体小分子的离子导电性和聚合物可加工性能。多孔聚离子液体材料(Porous PILs),结合了多孔材料大比表面积和聚离子液体的导电性及离子交换等特性,在功能高分子材料、电化学响应材料以及能源科学等领域表现出广泛的应用前景。本文综述了多孔聚离子液体的分子设计与合成方法,及其在智能响应材料、水处理、高效催化、多孔碳材料、生物医用材料等领域的潜在应用。

关键词:聚离子液体; 多孔材料; 刺激响应性材料; 催化

引言

离子液体(ionic liquids, ILs)是指在室温或接近室温下呈液态的有机熔融盐。离子液体具有低挥发度(蒸汽压几乎为零)、高导电率、宽电化学窗口、高热稳定性等特性,在化工、能源、生命科学等领域具有广泛的应用前景^[1~4]。聚离子液体(Poly(ionic liquid)s, PILs)是指结构中含有离子液体结构单元的离子聚合物,兼具离子液体和高分子聚合物性质。聚离子液体按其主侧链结构以及其所带电荷可分为以下几类:(1)阳离子型聚离子液体,即阳离子基团与聚合物主链以共价键形式相连,如聚咪唑阳离子、聚吡啶阳离子、聚季铵盐、聚季磷盐等,主要应用于固态电解质^[5~7]、阴离子交换聚合物膜^[8, 9]、抗菌材料^[10~12]、响应性材料^[13~16]、催化合成^[17~20]、超级电容器^[21~24]等领域;(2)阴离子型聚离子液体,即阴离子基团与聚合物主链以共价键形式相连,如聚磺酸阴离子、聚磷酸阴离子和聚羧酸阴离子,可用于仿生人造骨骼^[25]、软骨组织凝胶^[26]、水处理^[27]等领域;(3)两性聚离子液体,即阳离子基团和阴离子基团均与聚合物主链以共价键形式相连^[28, 29],其在药物控释、生物相容性材料、自修复电解质等领域具有特殊的功能和应用^[30, 31]。

多孔聚离子液体(Porous PILs),即将多孔结构引入聚离子液体结构中所制备出的新型功能材料。由于多孔聚离子液体兼具了多孔材料大比表面积和聚离子液体的导电性及离子交换等特性,近年来已经在能源器件、智能响应性材料、选择性气体吸附、高效催化等领域得到广泛应用^[32, 33],并引起了国内外研究者的特别关注。

1 聚离子液体的合成方法

聚离子液体的合成方法可分为两类:1)直接由可聚合的离子液体单体聚合而成;2)通过接枝反应或共价键将阴、阳离子基团引入到聚合物结构中形成。

由离子液体作为单体制备聚离子液体可通过自由基聚合实现。该方法单体适用性广,合成条件温和、简便。此外,活性自由基聚合、缩聚、开环易位聚合,乳液聚合、环化聚合、原位聚合等聚合方式被逐渐

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.06.003

收稿:2018-01-28;修回:2018-03-13;

基金项目:国家杰出青年基金(21425417),国家自然科学基金(21704071)及江苏高校优势学科建设工程资助项目资助;

作者简介:严锋,男,博士生导师,国家杰出青年基金获得者,主要从事离子液体与离子聚合及其在能源器件、功能高分子材料等领域的研究工作;

* 通讯联系人, E-mail: fyan@suda.edu.cn.

引入聚离子液体的合成体系中^[4, 34]。多种聚合方式的引入为制备结构多变、形貌多样的聚离子液体材料奠定了坚实的基础。

自由基聚合是最常用的制备阳离子型聚离子液体的聚合方式,通过引发剂引发含有乙烯基的离子液体单体进行聚合,但该方法制备的聚离子液体通常分子量分布较宽,且以无规聚合为主(如图1所示);而活性自由基聚合(如RAFT聚合、ATRP聚合等),具有聚合物分子量可控、分子量分布窄、端基官能化等优点,可用于制备拓扑结构(如梳型、星型等)聚合物、嵌段共聚物、接枝共聚物等。例如,Yan等以吡咯基离子液体为单体,通过RAFT聚合制备了PDI为1.13的抗菌聚离子液体^[12]。乳液聚合的体系粘度低,散热快,反应速率高,所制备聚合物分子量高,且易得到球形以及多孔形貌,可用于制备纳米微球以及多孔聚离子液体。例如,Texter等以甲基丙烯酸酯和具有表面活性剂性质的离子液体(IL-Br)为单体,乙二醇二甲基丙烯酸酯(PEGDA)为交联剂,通过微乳液聚合制备了均一透明的离子凝胶^[35]。该聚离子液体凝胶微观结构可调,将亲水性的溴阴离子(Br^-)通过阴离子交换成疏水性的六氟磷酸根(PF_6^-),即得到孔结构分布紧密的多孔聚离子液体材料。

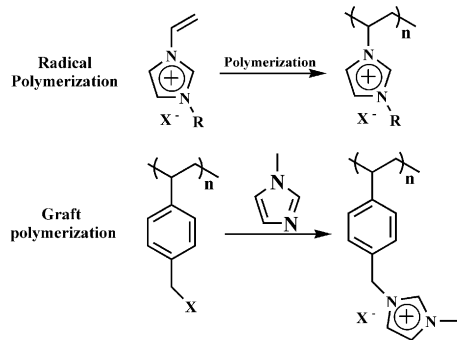


图1 聚离子液体的常规合成路径

Figure 1 General synthetic routes of poly(ionic liquids)

共价接枝的方法是通过聚合物上保留的活泼卤素官能团(如苜氯、苜溴、碘代烷烃等)与三级胺结构(如叔胺、吡啶、咪唑等)反应制备聚离子液体(如图1所示),该方法主要用于聚合物材料的表面接枝改性。Liu等通过聚(苯乙烯-苜烯苜溴)与含有叔胺结构的聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(PDMAEMA)水凝胶进行共价接枝,制备了内部亲水而表面超疏水的聚离子液体水凝胶^[36]。

2 多孔聚离子液体的制备方法

多孔聚离子液体,即将多孔结构引入聚离子液体中制备的新型材料,其制备方法可分为模板法与无模板法两大类。

2.1 模板法

模板法是通过在离子液体单体均聚或与其它单体共聚过程中添加有机或无机模板剂,聚合反应结束后再利用刻蚀或溶出等方法去除模板剂,从而制备多孔聚离子液体。根据模板剂的不同,模板法又可以分为硬模板法(Hard templates)和软模板法(Soft templates)。

2.1.1 硬模板法 硬模板法是将无机材料模板(如 SiO_2 ,金属氧化物,金属纳米线等)加入到由有机单体、交联剂、引发剂等组成的聚合体系中,聚合固化后再将无机模板刻蚀除去,得到具有规整结构的多孔聚离子液体。例如,Li等利用 SiO_2 胶体晶体模板(见图2A),制备了具有高度规整性的多孔离子液体聚合物(见图2B)^[37]。利用该方法制备的多孔聚离子液体可通过阴离子交换(如 NO_3^- 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 和 Tf_2N^- 等)进一步调控孔径大小。例如,将 Br^- (见图2B)交换为 Tf_2N^- ,聚离子液体的孔径明显减小(见图2C)。同时,随着孔径的减小,所制得的多孔聚离子液体膜光吸收蓝移,呈现不同的颜色变化。利用硬

模板法制备多孔聚离子液体方法简便,且孔分布规整,但在聚合固化时需要对聚合物进行高度交联,防止在模板刻蚀过程中聚合物的多孔结构坍塌。

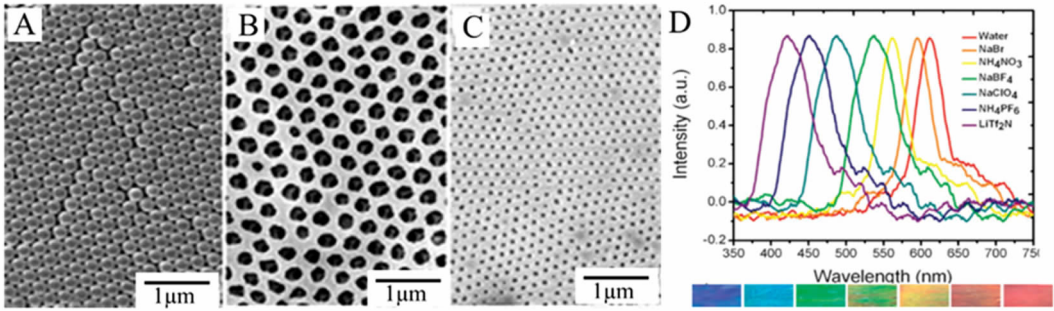


图 2 (A) 矩阵型的二氧化硅模板的 SEM 图; (B) 阴离子为 Br^- 的聚离子液体膜的 SEM 图; (C) 阴离子为 Tf_2N^- 的聚离子液体膜的 SEM 图; (D) 多孔聚离子液体膜离子交换后的吸光度以及颜色的变化
Figure 2 (A) SEM images of SiO_2 template, (B) the resulting ordered macroporous PIL (Br^- as counter anion), and (C) the PIL after anion exchange with Tf_2N^- ; (D) Stopband shifts of the porous PIL film after anion exchange and the induced color changes of the PIL film after anion exchanges

2.1.2 软模板法 软模板法常利用含有亲、疏水结构单元的嵌段共聚物为模板,先将共聚物模板与离子液体单体混合均匀并聚合固化,然后在模板聚合物的良溶剂中将模板聚合物洗脱除去制备多孔聚离子液体。软模板法制备多孔聚离子液体的关键在于调节单体与模板聚合物之间的相互作用力,即单体与模板聚合物之间必须存在一定的相互作用力,以确保孔结构能够形成,同时作用力又不可过强,否则聚合固化后模板剂难以除去。例如,Wang 等利用嵌段聚合物 $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ (P123) 为软模板制备了介孔/大孔的多尺度孔结构的聚离子液体^[38]。先以 1-烯丙基-3-乙炔基咪唑氯盐为单体,二乙烯基苯(DVB)为交联剂,以嵌段聚合物 P123 为软模板,在水溶液中剧烈搅拌得到均一的乳液,聚合固化后用乙醇洗去模板剂 P123,即可得到如图 3 所示的多尺度孔结构聚离子液体。该多孔结构制备的关键在于调节离子液体单体与聚合物模板之间的作用力,使其达到平衡,即以 $\text{S}^0\text{H}^+\text{X}^-\text{I}^+$ 为模型,通过电荷互配原则,来调节离子液体单体与软模板之间的相互作用力(S^0 :P123 非表面活性剂, H^+ :电离的氢离子, X^- 离子液体的阴离子, I^+ 离子液体的阳离子)。通过软模板法可以快速制备多尺寸孔结构,但该方法中使用的软模板的设计合成以及除去仍是软模板法亟待解决的问题。

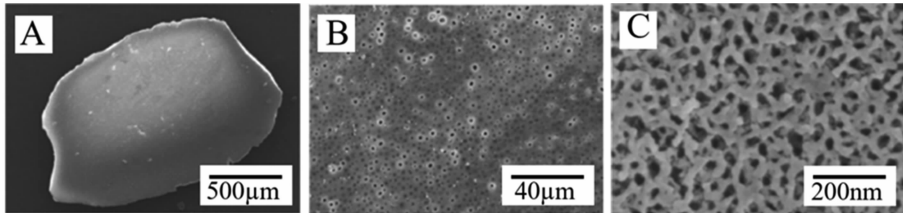


图 3 (A-C) 以 P123 为模板制备的具有多尺度孔结构的多孔聚离子液体的 SEM 图
Figure 3 (A-C) SEM images of porous PILs with different porous structure

2.2 无模板法

尽管模板法可以制备孔结构规整的多孔聚离子液体,但其制备过程中需要加入刻蚀剂来去除模板,而刻蚀剂通常会破坏其多孔结构,造成孔结构的收缩、变形甚至坍塌。此外,由于受模板剂限制,通过模板法制备的多孔聚离子液体往往比表面积较小($<220\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)。而利用无模板法(Template-free)制备多孔聚离子液体不仅可以克服以上问题,而且前期无需制备模板,后期也不需要刻蚀,使得操作更加简易高效。

利用无模板法制备多孔聚离子液体的机理多是基于相分离的原理。如图 4A 所示,利用亲水的离子液体与疏水的 DVB 进行共聚,即可制备多孔聚离子液体^[39]。此外,通过调节亲疏水组分的比例,以及咪

唑离子液体单体烷基链的长度(即调节离子液体的亲疏水性),可实现对多孔聚离子液体比表面积的调节(比表面积:52~649 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)。如进一步对所得多孔聚离子液体进行阴离子交换,交换后的多孔聚离子液体可应用于 CO_2 的吸附催化。

尽管通过改变亲疏水组分比例以及烷基链长度可调节多孔聚离子液体的孔径大小和比表面积,但阴离子交换的方法却更为简易灵活。如图4B所示,利用活性较高的卤代烃对聚-(二乙烯苯-乙烯基咪唑)进行共价接枝后,通过阴离子交换制备阴离子亲疏水性不同的多孔聚离子液体,所制备的聚离子液体的比表面积随阴离子改变而改变(181~670 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)^[40]。此外,与采用共聚合法所制备的多孔聚离子液体相比,通过阴离子交换制备的多孔聚离子液体对 Peckmann 反应、Kharasch 加成反应、酯化反应等表现出更高的催化活性,这可能是由于反应物在该多孔材料表面具有更好的接触和润湿效果。

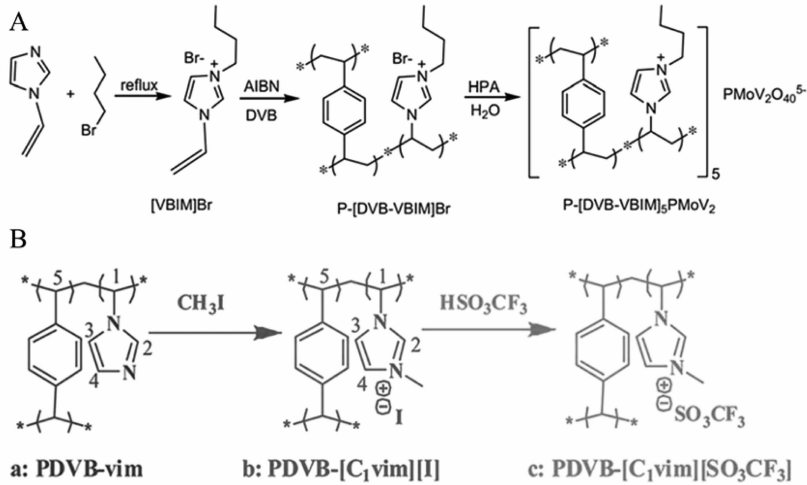


图4 无模板法合成多孔聚离子液体

(A)离子液体单体与二乙烯基苯共聚制备多孔聚离子液体;(B)阴离子离子交换法制备多孔聚离子液体

Figure 4 Synthesis of porous PILs through template-free methods

(A) copolymerization of IL monomers and cross-linker divinylbenzene; (B) preparation of porous polymers by anion-exchange methods

3 多孔聚离子液体的性能与应用

多孔聚离子液体兼具多孔材料比表面积大、孔径可控等特性,在超级电容器、智能响应性材料、选择性气体吸附、高效催化等领域有着广泛的潜在应用。

3.1 智能响应性多孔聚离子液体

智能响应性材料,即能随外界环境的改变(如温度、光照、pH、电场、磁场、溶剂等外力作用),产生相应形态、透光度、电阻、电容等一系列物理变化的功能性材料。常用于外部环境的监测,如在气体泄漏、智能感应、电子皮肤等领域有着广泛的应用前景。传统的凝胶态响应性材料因受响应因子在其结构内部的渗透和扩散缓慢的限制,不仅响应速度较缓慢,而且响应形变量也较小;而基于多孔聚离子液体的响应性材料,其孔道结构加速了响应因子的扩散作用,对外部刺激表现出高度的灵敏性以及明显的形变。

3.1.1 气体响应性多孔聚离子液体 Yuan 等以疏水性的聚离子液体与亲水的含羧酸结构化合物制备了一系列具有溶剂响应性的多孔聚离子液体。该多孔聚离子液体材料存在明显的上层孔大、下层孔小的孔隙梯度结构^[41, 42]。制备时,将阴离子为 Tf_2N^- 的聚离子液体,与带有多个羧酸基团的化合物(如聚丙烯酸、对苯二甲酸、均苯四甲酸、羧酸化柱芳烃等)在DMF中共混,并涂布在玻璃板上,烘干后,将玻璃板浸泡于稀氨水溶液中,制备具有梯度多孔结构的聚离子液体^[33]。亲水的羧酸结构与疏水的离子液体的相

分离作用,以及负电性的羧酸根与正电性的离子液体的静电作用的动态平衡,促使了材料多孔结构的形成。共混物在溶液中浸泡时,溶液对共混物的相分离作用是由上层至下层逐步进行的,从而导致了孔结构的梯度变化。这种微观上孔隙密集且呈梯度分布的多孔结构,使得聚离子液体膜材料接触溶剂蒸汽后,在 0.4 s 内即可发生不同程度的孔收缩(上层孔隙较大收缩明显,下层小孔收缩程度较小),最终导致聚合物膜在宏观上迅速收缩卷曲(如图 5B 所示)。这些特性使得该多孔聚离子液体膜在有机溶剂蒸汽的智能传感领域存在巨大的潜在应用价值。

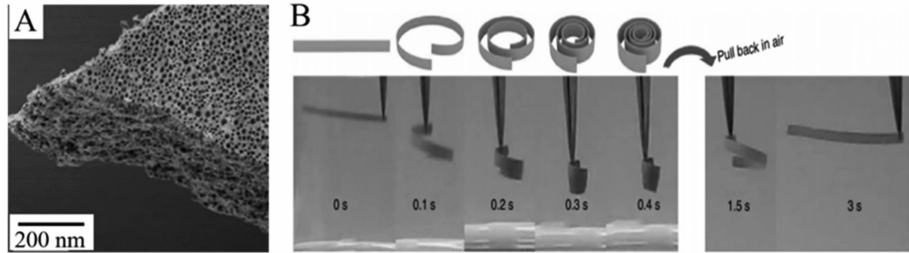


图 5 (A)聚离子液体多孔膜的 SEM 图;(B)聚离子液体多孔膜材料在丙酮蒸气响应(左图)和在空气中恢复(右图)的照片

Figure 5 (A) SEM image of the porous PILs membrane. (B) Adaptive movement of porous PILs membranes responded to acetone vapor (left) and recovered in air (right)

3.1.2 电化学响应性多孔聚离子液体 离子液体具有卓越的电化学性能,因而在电响应材料方面有着巨大的优势。Vancso 等利用含有氧化还原性能的二茂铁硅氧烷单元,制备了孔径大小可调的电响应性多孔聚离子液体膜材料^[43]。如图 6A 所示,将含有二茂铁基团的离子液体(PFS-VImTf₂N)与聚丙烯酸(PAA)共混,通过离子键交联作用制备“可呼吸”的多孔聚离子液体膜材料。当二茂铁基团处于氧化态(Fc⁺)时,该多孔膜材料呈现出明显的孔结构(如图 6B 所示),水通量为 0.092mL·cm⁻²·s⁻¹;当 Fc⁺ 电化学还原成 Fc 后,聚合物膜的孔隙明显减小(如图 C 所示),水通量也同时减小至 0.005mL·cm⁻²·s⁻¹。多孔聚离子液体膜材料的电化学氧化还原响应性使其在智能响应性开关等领域具有潜在的应用价值。

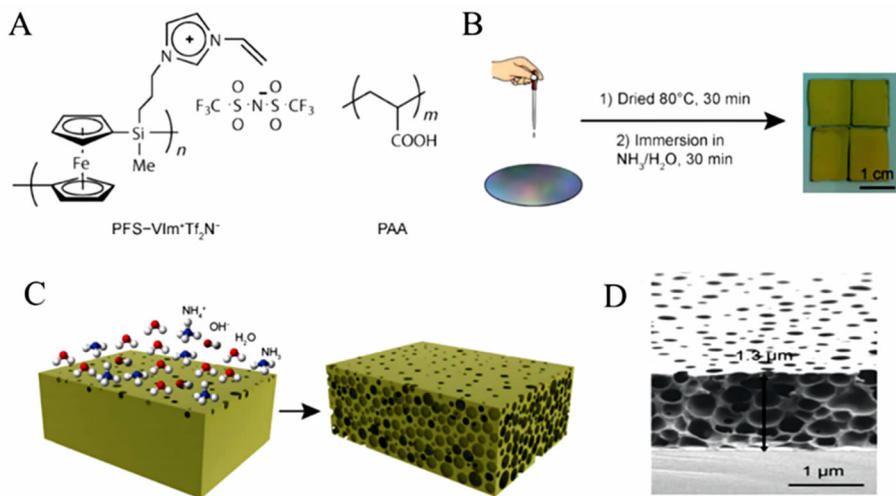


图 6 (A)多孔聚离子液体膜(PFS-VImTf₂N)的化学结构;(B) PFS-VImTf₂N 制备方法;(C) PFS-VImTf₂N 膜多孔结构的形成机理;(D) PFS-VImTf₂N 膜的 SEM 图

Figure 6 (A) The chemical structure of porous PFS-VImTf₂N membranes; (B) the preparation of porous PFS-VImTf₂N membranes; (C) illustration of pore-formation process induced by ammonia diffusion; (D) SEM of PFS-VImTf₂N membranes

3.1.3 多重响应性多孔聚离子液体 随着所需监测的外界环境因素的增多,单重响应性的材料已不能满足人们的需求,多重响应性材料应运而生并逐渐引起了国内外科学家的关注。Yan 等以 N-异丙基丙烯酰胺(NIPAm),丙烯酸和离子液体(IL-Tf₂N)为单体,制备了具有温度、pH 双重响应的多孔聚离子液体材料^[44]。低温时,NIPAm 单元的亲水氨基结构朝向分子链外侧,表现出亲水性,与疏水的 IL-Tf₂N 相分离并形成多孔结构,透光率仅为 10%;但当温度升高时,NIPAm 单元中疏水的异丙基结构朝向分子链外,与 IL-Tf₂N 均表现出疏水性,无相分离致使多孔结构消失,透光率提升至 80%。该多孔聚离子液体材料同时具有 pH 响应性,在酸性蒸汽中,丙烯酸与 IL-Tf₂N 均表现出亲油性,此时聚离子液体膜材料无相分离多孔结构(如图 7E 所示);但当暴露于碱性蒸汽中时,丙烯酸形成亲水性丙烯酸盐,与亲油性的 IL-Tf₂N 在在微观上形成如图 7F 所示的多孔相分离结构,此时宏观上表现出收缩卷曲的响应性形变(图 7A-D),上述 pH 响应性形变具有循环性,使得该材料有望应用于对复杂环境的多重监测。

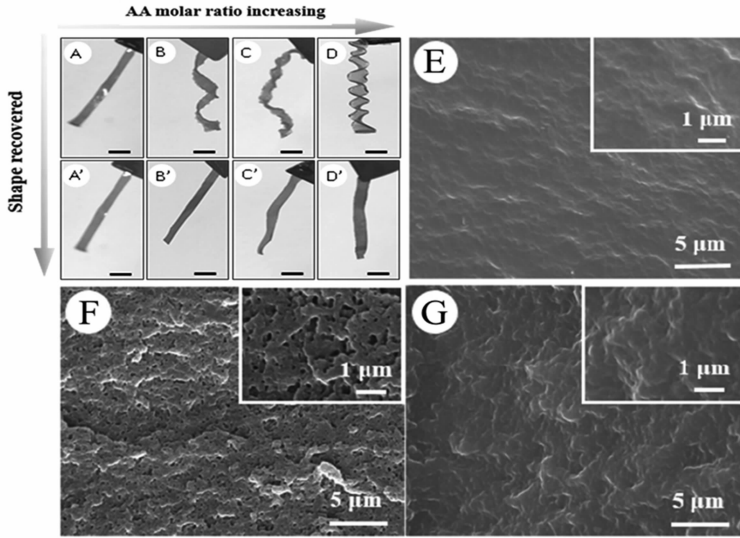


图 7 丙烯酸含量不同的多孔聚离子液体膜

(A-D)在氨气中的收缩形态,(A'-D')在氯化氢气体中的舒展状态;(E-G)聚离子液体膜的 SEM 图:

(E)制备的聚离子液体膜;(F)对氨气响应得到的多孔离子液体膜;(G)对氯化氢气体响应得到的聚离子液体膜

Figure 7 The pH-responsive behavior of PILs membranes with different contents of acrylic acid

(A) AA_{0.0}-NIPAM_{0.6}-PIL-Tf₂N, (B) AA_{0.1}-NIPAM_{0.5}-PIL-Tf₂N, (C) AA_{0.3}-NIPAM_{0.3}-PIL-Tf₂N, and (D) AA_{0.5}-NIPAM_{0.1}-PIL-Tf₂N exposed to the NH₃, and (A'-D') HCl vapor. The SEM images of (E) the original AA_{0.5}-NIPAM_{0.1}-PIL-Tf₂N membrane; (F) after the treatment with alkaline; (G) acid solution further restored

3.2 多孔聚离子液体金属离子吸附材料

重金属离子(如铜、铬、锌、镉、汞等)不能在自然界中降解,不仅会影响动植物对人类的健康也是一个极大的威胁。多孔聚离子液体和金属离子间存在静电及配位作用,可作为金属离子吸附材料去除水中的金属离子。

Yan 等通过调节亲/疏水性的离子液体(IL-Br、IL-PF₆)与金属离子配位剂(乙烯基咪唑)的比例,制备了多孔聚离子液体膜材料(见图 8)^[45]。乙烯基咪唑的 N3 位具有较高的电子云密度可与金属阳离子配位;同时多孔的微观形貌增大了聚离子液体膜的比表面积,致使该膜材料对常见的重金属离子,如铜、锌、汞等均表现出较好的吸附效果。此外,该聚离子液体膜可循环使用,将吸附金属离子后的多孔膜材料浸泡于盐酸溶液中,此时 H⁺ 可与咪唑反应生成咪唑阳离子,由于咪唑阳离子与金属离子间的电荷排斥使得金属离子脱附。在金属离子吸附/脱附循环过程中,聚离子液体膜材料的孔形貌以及金属离子吸附量基本保持恒定,使其有望应用于含金属离子污水的处理。

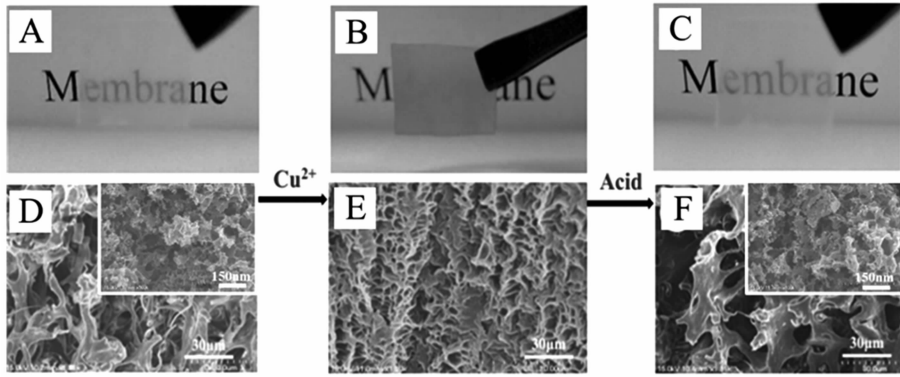


图 8 PVI-IL-(Br)_{0.7}(PF₆)_{0.3}膜吸附金属离子前(A),吸附后(B)及在盐酸中脱附后(C)的宏观图;

PVI-IL-(Br)_{0.7}(PF₆)_{0.3}膜吸附金属离子前(D),吸附后(E)及在盐酸中脱附后(F)的 SEM 图

Figure 8 Photos of PVI-IL-(Br)_{0.7}(PF₆)_{0.3} membranes (A) original; (B) after absorption of Cu²⁺; and (C) after desorption of Cu²⁺ in 0.1 M HCl aqueous solution. SEM images of the fracture cross-section of the PVI-IL-(Br)_{0.7}(PF₆)_{0.3} membranes (D) original; (E) after absorption of Cu²⁺; and (F) after desorption of Cu²⁺ in 0.1 M HCl aqueous solution

阴离子型聚合物含有带负电荷的官能团,如磺酸、磷酸、羧酸等,可与金属阳离子通过静电作用形成离子键,因而常被用作金属离子的静电吸附剂。Zhang 等合成了由聚丙烯酸(PAA)接枝修饰的多孔聚缩水甘油酯(PGMA,如图 9 所示)^[46]。该阴离子型聚离子液体中大量存在的羧酸官能团可通过静电作用与金属离子结合,表现出较好的金属离子吸附效果,其中对 Cu²⁺ 的除去率超过 95%。研究表明,具有不同阴离子结构的阴离子型聚离子液体对金属离子的吸附及选择能力也不尽相同。磺酸基团具有较强的电荷解离能力,对金属离子表现出较好的静电吸附效果,但选择性较差,因此含磺酸基团的阴离子型聚离子液体多孔材料的抗干扰能力以及脱附能力均较差。与之相反,羧酸基团的电荷解离能力较差,只对重金属离子具有吸附能力,并且其对氢离子极为敏感(pH<4 时,羧酸根以分子形态存在),因此基于羧酸基团的阴离子型聚离子液体的吸附选择性及脱附再生能力均较好。

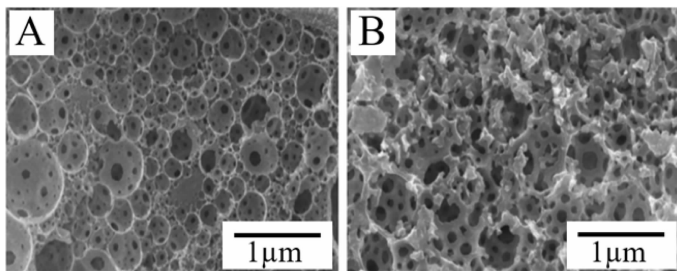


图 9 对多孔聚缩水甘油酯进行聚丙烯酸接枝前(A)以及接枝后(B)的 SEM 图

Figure 9 SEM of PGMA porous monolith (A) before and (B) after grafting with PAA

3.3 多孔聚离子液体油水分离材料

由于河道油污污染及海上大规模原油泄漏事件频发,快速高效的油水分离技术愈发引起人们的重视,而离子液体的阴离子交换特性使其可迅速改变亲疏水性,因而逐渐被用于制备可调控的油水分离材料。Han 等通过亲水的离子液体与疏水的 DVB 在卷纸上进行共聚,制备了润湿性可控的多孔聚离子液体油水分离膜^[47]。该多孔分离膜在干燥时亲油疏水,但经过乙醇润湿后即表现出亲水疏油的性质。离子液体在不同的溶剂中面向溶剂的官能团不同,如溶剂为水时,面向溶剂的为亲水性的阳离子官能团;溶剂为油相时,面向溶剂的为疏水性的烷基链,这种官能团与溶剂间的取向性最终导致了聚离子液体材料的亲疏水性质的转变。这种多孔聚离子液体材料制备简易,操作方便,在可逆转变的油水分离领域有着巨大的潜在应用。

尽管油水相分离技术已逐渐成熟,但对于均匀分散在水中直径在 $4\sim 40\mu\text{m}$ 范围的微乳液油滴的分离仍然是该领域面临的巨大挑战。Jin 等 在多孔聚偏氟乙烯表面接枝修饰了两性离子液体(如图 10 所示),修饰后的聚离子液体多孔膜材料不仅保持着较小的孔径($<100\text{nm}$),而且具有显著的亲水疏油的润湿特性(水接触角为 0° ,油接触角为 156°)^[48]。该多孔聚离子液体膜材料即使在较大的流通量($2600\text{L}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$)条件下对微乳液油滴仍然具有较好的分离效果(总碳含量为 $1.2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。

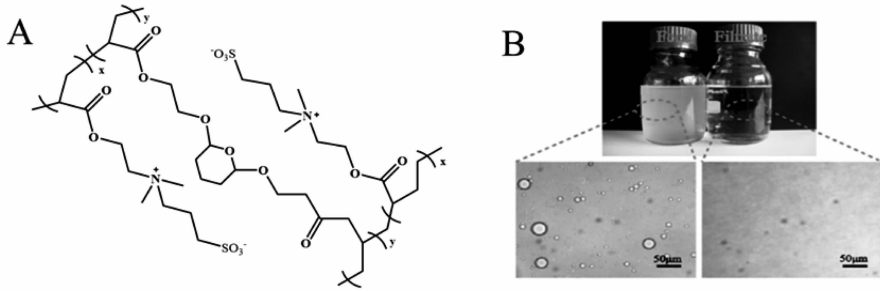


图 10 (A)接枝修饰的多孔聚离子液体膜的化学结构;(b)微乳液分离前后的照片以及 TEM 对照图
Figure 10 (A) The chemical structure of porous PILs; (B) photograph and micrographs of feed and filtrate

Yan 等通过在多孔的聚丙烯无纺布基底上接枝聚离子液体,制备了具有核壳形态的多孔聚离子液体分离膜(PP@PIL-Br fabrics)(如图 11 所示)。该分离膜可以通过离子交换调节其亲疏水性,从而实现油/水的选择性分离^[49]。此外,该多孔聚离子液体分离膜对水中的阴离子型染料具有显著的吸附效果(除去率 $>98\%$),对常见的革兰氏菌表现出良好的抗菌效果,在水污染的综合处理方面有着较好的应用前景。

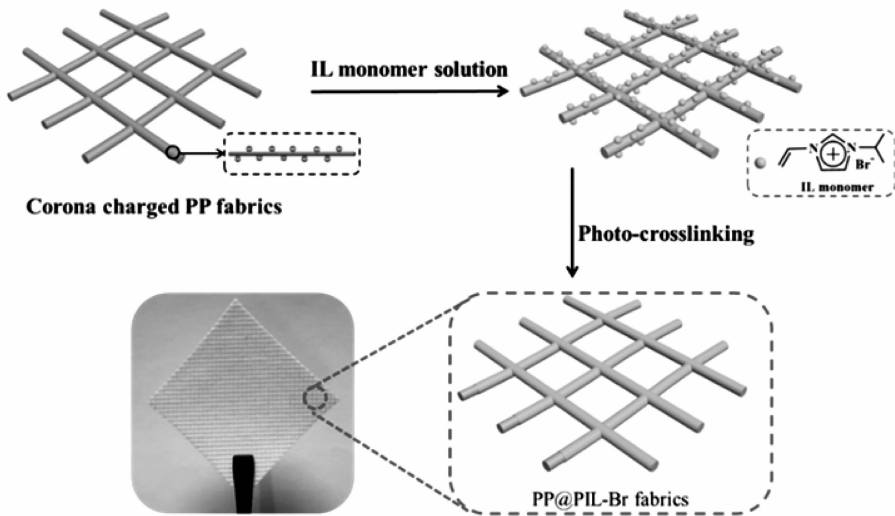


图 11 多孔聚离子液体分离膜 PP@PIL-Br 制备过程
Figure 11 Schematic illustration of the preparation of PP@PIL-Br fabrics

3.4 多孔聚离子液体在高效催化领域的应用

离子液体在催化领域具有广泛的应用,尤其当离子液体结构中具有与反应物有一定相互作用力的特殊官能团时(如羟基、羧基等),其协同催化效果更为明显。此外,高催化活性的离子液体常被接枝于高比表面积的多孔二氧化硅、多孔聚合物、磁性纳米小球、碳纳米管、金属有机框架上,从而在进一步增加其催化活性的同时,简化产物分离步骤。二氧化碳是有机反应中便宜、无毒、原料易得的碳源,对二氧化碳的高效固化不仅能减轻温室效应,更能促进绿色化学的发展。Wu 等 在多羟基的 FDU-15 多孔聚合物上修

饰了一系列的咪唑盐离子液体(FDU-HEIMBr),如图 12 所示,所制备的多孔聚离子液体不仅比表面积大,而且催化效率高,即使在无外加催化剂助剂及溶剂的情况下,仍能高效地非均相催化 CO_2 的环化反应^[50, 51]。此外,与传统的聚苯乙烯多孔聚合物相比,该多孔聚离子液体表面的大量羟基与 CO_2 的氢键协同作用,使其具有更高效的催化活性以及更温和的反应条件;而与离子液体小分子相比,该多孔聚离子液体催化剂只需通过简单的过滤,即可实现催化剂/产物的分离,且多次循环后,仍然具有较好的催化效果,这些特性使其在 CO_2 的高效催化反应方面具有明显优势。

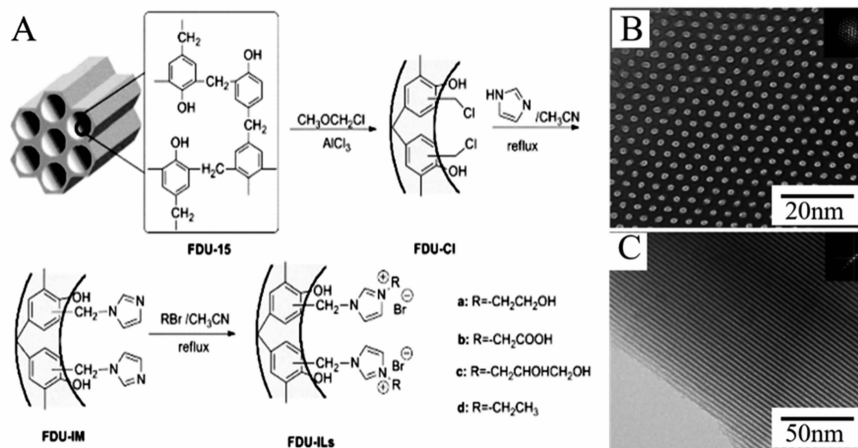


图 12 (A) FDU-HEIMBr 的制备过程; FDU-HEIMBr (B)垂直方向; (C)水平方向的 TEM 图

Figure 12 (A) Preparation of FDU-HEIMBr; TEM images of FDU-HEIMBr taken along (B) vertical direction and (C) along horizontal direction

为进一步降低反应壁垒,提升催化效率,Wang 等通过将环氧官能团修饰的离子液体与 DVB 经共聚、水解,制备了含有邻位双羟基结构的多孔聚离子液体小球^[52]。理论计算与实验数据证明,与单羟基结构相比,邻位双羟基的结构对 CO_2 有更强的氢键作用以及协同催化能力,使得该多孔聚离子液体催化剂在常温下也具有极高的 CO_2 催化效率,转化率可达 91~6%。这种多孔聚离子液体催化剂的合成极大地促进了 CO_2 常温下非均相固化的研究进展。

3.5 多孔聚离子液体其它领域的应用

近年来,多孔聚离子液体在其它领域,如碳材料、生物医用材料、染料吸附等领域的应用研究也取得了显著成效。聚离子液体被认为是极佳的氮掺杂的碳源前驱体。例如,通过聚离子液体与聚丙烯酸共混制备的聚离子液体膜,碳化后得到了多尺寸孔结构的碳材料,并表现出优异的电化学性能^[53]。聚离子液体基的生物医用材料的研究日新月异,3D 聚离子液体多孔支架及膜材料已经被用于组织支架、伤口修复、药物释放等领域。例如,壳聚糖修饰的多孔聚离子液体因其生物相容性好,有助于细胞生长,已被用于细胞培养、基因组织工程等^[54~56]。

4 结论

多孔聚离子液体不仅具有离子液体优异物化性质和结构可设计性,而且兼具多孔材料大比表面积等优势,成为高分子材料领域研究的新热点。通过模板法、无模板法可制备一系列孔径不同的规整或无规的多孔聚离子液体,在刺激响应性材料、环境保护、催化、碳材料、生物医用材料等方面具有广泛的应用前景。多孔聚离子液体的研究仍然处于起步阶段,目前仍存在孔隙的规整度与大比表面积难以协调、微孔结构难以获得等难题。未来如何制备高比表面积、有序多孔聚离子液体,提升乃至拓展其应用范围,将成为多孔聚离子液体研究和发展所面临的挑战。

参考文献:

- [1] Lu J, Yan F, Texter J. *Prog Polym Sci*, 2009, 34, 431.
- [2] Mecerreyes D. *Prog Polym Sci*, 2011, 36, 1629.
- [3] Yuan J, Mecerreyes D, Antonietti M. *Prog Polym Sci*, 2013, 38, 1009.
- [4] Qian W, Texter J, Yan F, *Chem Soc Rev*, 2017, 46, 1124.
- [5] Armand M, Endres F, MacFarlane D, Ohno H, Scrosati B, *Nat Mater*, 2009, 8, 621.
- [6] Galinski M, Lewandowski A, Stepniak I, *Electrochim Acta*, 2006, 51, 5567.
- [7] Lu W, Fadeev A, Qi B, Smela E, Mattes B, Ding J, Spinks G, Mazurkiewicz J, Zhou D, Wallace G, MacFarlane D, Forsyth S, Forsyth M., *Science*, 2002, 297, 983.
- [8] Lin B, Qiu L, Lu J, Yan F, *Chem Mater*, 2010, 22, 6718.
- [9] Yan F, Yu S, Zhang X, Qiu L, Chu F, You J, Lu J, *Chem Mater*, 2009, 21, 1480.
- [10] Guo J, Xu Q, Zheng Z, Zhou S, Mao H, Wang B, Yan F, *ACS Macro Lett*, 2015, 4, 1094.
- [11] Zheng Z, Xu Q, Guo J, Qin J, Mao H, Wang B, Yan F, *ACS Appl Mater Inte*, 2016, 8, 12684.
- [12] Qin J, Guo J, Xu Q, Zheng Z, Mao H, Yan F, *ACS Appl Mater Inte*, 2017, 9, 10504.
- [13] Zhou Y, Guo W, Cheng J, Liu Y, Li J, Jiang L. *Adv Mater*, 2012, 24, 962.
- [14] Texter J, *Macromol Rapid Comm*, 2012, 33, 1996.
- [15] Li W, Wu P, *Polym Chem*, 2014, 5, 761.
- [16] Xie Z, Huang X, Taubert A, *Adv Funct Materials*, 2014, 24, 2837.
- [17] Wasserscheid P, Keim W, *Angew Chem Int Edi*, 2000, 39, 3772.
- [18] Dupon J, Desouza R, Suarez P, *Chem Rev*, 2002, 102, 3667.
- [19] Sheldon R, *Chem Commun*, 2001, 2399.
- [20] Zhao H, Holladay J, Brown H, Zhang Z, *Science*, 2007, 316, 1597.
- [21] McEwen A, Ngo H, Lecompte K, Goldman J, *J Electrochem Soc*, 1999, 146, 1687.
- [22] Qian W, Guo J, Yan F, *Polym Bull*, 2015,(10):94~104.
- [23] Kim T, Lee H, Stoller M, Dreyer D, Bielawski C, Ruoff R, Suh K, *ACS Nano*, 2011, 5, 436.
- [24] He X, Xu X, Zhou W, et al., *Polym Bull*, 2013,(5):17~28
- [25] Dey R, Zhong X, Youle P, Wang Q, Wimpenny I, Downes S, Hoyland J, Watts D, Gough J, Budd P, *Macromolecules*, 2016, 49, 2656.
- [26] Ren Z, Zhang Y, Li Y, Xu B, Liu W, *J Mater Chem B*, 2015, 3, 6347.
- [27] Zang Q, Li A, Pan B, *Polym Bull*, 2015, (9):21~43.
- [28] Lind F, Rebollar L, Bengani-Lutz P, Asatekin A, Panzer M, *Chem Mater*, 2016, 28, 8480.
- [29] Vasantha V, Jana S, Parthiban A, Vancso J, *Chem Commun*, 2014, 50, 46.
- [30] Jiménez Z, Yoshida R, *Macromolecules*, 2015, 48, 4599.
- [31] Hildebrand V, Laschewsky A, Päch M, Müller-Buschbaum P, Papadakis C, *Polym Chem*, 2017, 8, 310.
- [32] Zhao Q, Fellingner T, Antonietti M, Yuan J, *J Mater Chem A*, 2013, 1, 5113.
- [33] Zhao Q, Soll S, Antonietti M, Yuan J, *Polym Chem*, 2013, 4, 2432.
- [34] Men Y, Drechsler M, Yuan J, *Macromol Rapid Comm*, 2013, 34, 1721.
- [35] Yan F, Texter J, *Ange Chem Int Edi*, 2007, 46, 2440.
- [36] Yao X, Chen L, Ju J, Li C, Tian Y, Jiang L, Liu M. *Adv Mater*, 2016, 28, 7383.
- [37] Huang J, Tao C, An Q, Zhang W, Wu Y, Li X, Shen D, Li G, *Chem Commun*, 2010, 46, 967.
- [38] Gao C, Chen G, Wang X, Li J, Zhou Y, Wang J, *Chem Commun*, 2015, 51, 4969.
- [39] Zhao P, Leng Y, Wang J, *Chem Eng J*, 2012, 204, 72.
- [40] Liu F, Wang L, Sun Q, Zhu L, Meng X, Xiao F, *J Am Chem Soc*, 2012, 134, 16948.
- [41] Zhao Q, Dunlop J, Qiu X, Huang F, Zhang Z, Heyda J, Dzubielia J, Antonietti M, Yuan J, *Nat commun*, 2014, 5, 4293.
- [42] Zhao Q, Heyda J, Dzubielia J, Tauber K, Dunlop J, Yuan J, *Adv Mater*, 2015, 27, 2913.
- [43] Zhang K, Feng X, Sui X, Hempenius M, Vancso G, *Ange Chem Int Edi*, 2014, 53, 13789.
- [44] Chen F, Guo J, Xu D, Yan F, *Polym Chem*, 2016, 7, 1330.
- [45] Ren Y, Zhang J, Guo J, Chen F, Yan F, *Macromol Rapid Commun*, 2017, 38.

- [46] Han J, Du Z, Zou W, Li H, Zhang C, *J Hazard Mater*, 2014, 276, 225.
- [47] Cao C, Yuan J, Cheng J, Han B, *Sci rep*, 2017, 7, 3101.
- [48] Zhu Y, Xie W, Zhang F, Xing T, Jin J, *ACS Appl Mater Inte*, 2017, 9, 9603.
- [49] Ren Y, Guo J, Xu D, Qin J, Lu Q, Yan F, *ChemSusChem*, 2018.
- [50] Zhang W, Wang Q, Wu H, Wu P, He M, *Green Chem*, 2014, 16, 4767.
- [51] Zhang W, Liu T, Wu H, Wu P, He M, *Chem Commun*, 2015, 51, 682.
- [52] Wang X, Zhou Y, Guo Z, Chen G, Li J, Shi Y, Liu Y, Wang J, *Chem Sci*, 2015, 6, 6916.
- [53] Lee J, Wang X, Luo H, Dai S, *Adv Mater*, 2010, 22, 1004.
- [54] Florczyk S, Kievit F, Wang K, Erickson A, Ellenbogen R, Zhang M, *J Mater Chem B*, 2016, 4, 6326.
- [55] Kievit F, Florczyk S, Leung M, Wang K, Wu J, Silber J, Ellenbogen R, Lee J, Zhang M, *Biomaterials*, 2014, 35, 9137.
- [56] Duan X, Xu J, Li X, et al., *Polym Bull*, 2013, (3):12~17.

Synthesis and Application of Porous Poly(ionic liquid)s

REN Yong-yuan, GUO Jiang-na, SUN Zhe, HU Yin, YAN Feng*

(State and Local Joint Engineering Laboratory for Novel Functional Polymeric Materials, Department of Polymer Science and Engineering, College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123, China)

Abstract: Poly(ionic liquid)s (PILs) are polymers, including ionic liquid (IL) moiety in repeating units, which combine the stability of polymer and the excellent properties of ILs. More recently, porous PILs, combining the advantages of functional IL units with porous structure, have showed wide applications in polymer chemistry, organic chemistry, electrochemistry and energy science fields. This review focused on the preparation of porous PILs and their applications in smart responsive materials, wastewater treatment materials, high efficiency catalysis, porous carbon materials and biomedical materials.

Key words: Poly(ionic liquid)s; Porous materials; Responsive materials; Catalysts