

以离子液体为溶剂的原子转移自由基聚合

张红燕, 刘崴崴, 王华平*

(东华大学纤维材料改性国家重点实验室, 上海 200051)

摘要:离子液体是一种有机盐,在接近室温下呈液状。离子液体是难挥发、极性高的溶剂,它能溶解很多种有机、无机和金属有机化合物。虽然有越来越多的人报道了有关离子液体在有机合成中的应用,但是在聚合过程中的应用却很少。然而在近几年,科学家证明了离子液体在聚合物的合成中的作用很大。在以离子液体为介质的自由基聚合反应中, k_p/k_t 会增大。尤其是在原子转移自由基聚合中,以离子液体作为溶剂有助于聚合物与残余催化剂的分离。本文主要阐述了原子转移自由基聚合反应的基本原理、特点以及离子液体在原子转移自由基聚合中的应用,并且还介绍了其他研究者的工作和原子转移自由基聚合的发展前景。

关键词:离子液体;溶剂;原子转移自由基聚合

引言

1 离子液体

离子液体是一种有机盐,在室温或将近室温下呈液状。离子液体的发现已经有好多年了,但是最近才作为反应介质被广泛应用于化学反应中^[1~3]。早期的离子液体是以 $AlCl_4^-$ 为阴离子的,因此很容易发生水解。自从研究者用简单有效的方法合成了在空气和水中都很稳定的离子液体之后,人们对离子液体的研究就越来越多^[2]。

典型的离子液体是由有机阳离子和无机阴离子构成的。常见的阳离子有:1,3-二烷基咪唑、烷基铵、烷基吡啶和烷基吡啶,阴离子有: $AlCl_4^-$ 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 NO_3^- 、 ClO_4^- 、 CF_3COO^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 CH_3COO^- 等(如图 1 所示)^[2,4~7]。

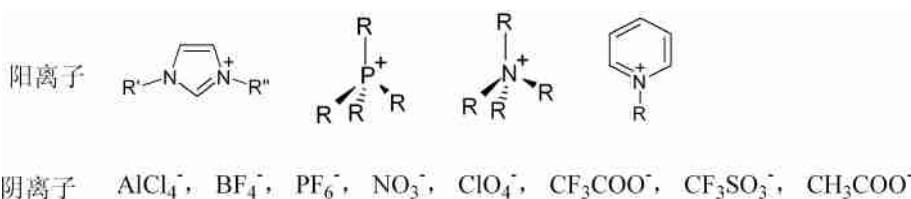


图 1 典型的离子液体的阴阳离子

Figure 1 Typical anionic components and cationic components of ionic liquids

离子液体之所以能被认为是一种优良溶剂,不仅因为它能溶解一些有机和无机化合物,而且因为它具有极低的蒸汽压,易于循环利用。因此,对于反应物和产物都易挥发,而催化剂不易挥发的有机反应来说,使用离子液体作为溶剂就可以大大地优化反应体系。把催化剂(一般是无机化合物)溶解于离子液体中,再把反应物引入反应体系中,在整个反应过程完成之后,产物可以通过蒸馏分离出来,而溶解于离子液体中的催化剂则可以在后面的循环反应中重复使用^[1~3]。

但是聚合反应不能通过蒸馏就能把产物分离出来,因为聚合物是不挥发的,即使整个聚合反应都在

它的聚合工艺简单,反应设备和一般自由基聚合相同,因而工业化无需更换设备。基于其自身的这些特点决定了它将是未来几十年高分子领域研究的热门课题之一。

以离子液体为溶剂的原子转移自由基聚合

1 离子液体在原子转移自由基聚合中应用的优点

离子液体作为原子转移自由基聚合反应体系的溶剂有如下优点^[16]:首先为化学反应提供了不同于传统分子溶剂的环境,可使催化剂活性、稳定性更好,使反应转化率、选择性更高;由于离子液体种类多,选择余地也大;如果将催化剂溶于离子液体中,则该催化剂可与离子液体一起循环利用,并且催化剂兼有均相催化效率高、多相催化易分离的优点;可用倾析、萃取、蒸馏等方法将产物分离,而且因为离子液体无蒸汽压,液态温度范围宽,分离易于进行。离子液体作为溶剂时化学反应可以是单相的,也可以是两相的,如选用亲水的离子液体则可与水形成均相反应体系而选用憎水的离子液体则可与水形成二相反应体系。以离子液体为介质的两相 ATRP 会减少副反应的产生(即减少不可逆终端的产生^[9])。此外,在传统自由基聚合反应中,为了达到一定的聚合速率,每条增长的聚合链都需要一摩尔等量的催化剂,因此增加了催化剂提纯和回收的难度。离子液体作为 ATRP 的溶剂克服了传统自由基聚合反应技术存在的对催化剂要求较高的潜在问题^[17]。

2 以离子液体为溶剂的原子转移自由基聚合的研究现状

20 世纪 90 年代末,人们开发了稳定的中性离子液体的简便合成方法。最常用的离子液体是以 1-甲基-3-丁基(或 3-乙基)咪唑为阳离子,以 PF_6^- 或 BF_4^- 为阴离子。

离子液体的不易水解和化学惰性引起了人们对离子液体作为溶剂在聚合过程中的作用的研究。最初研究的离子液体中的自由基聚合主要是用来制备聚合物电解质的^[18]。过渡金属催化的可控自由基聚合的发展激励着在离子液体中进行的自由基聚合的研究。可控自由基聚合是因原子转移自由基聚合而得到的。原子转移自由基聚合是建立在过渡金属催化的增长高分子链的活性种和休眠种之间的可逆变化的基础上的^[18,19]。以胺为配位体的铜盐是最常用的 ATRP 的催化剂。催化剂在有机介质中的难溶性以及催化剂残留物与产生的聚合物的难分离性都可以证明以离子液体作为溶剂的 ATRP 研究有着重要意义。目前有关研究人员对以离子液体为介质的 ATRP 的研究主要集中在以丙烯酸酯为单体的 ATRP,下面作者主要叙述一下丙烯酸酯在离子液体中 ATRP。

2.1 以常规离子液体为溶剂的丙烯酸酯的原子转移自由基聚合 第一个在离子液体中进行的丙烯酸酯的 ATRP 体系是甲基丙烯酸甲酯在离子液体[bmim][PF_6]^[17]中的 ATRP^[17]。研究表明,该 ATRP 产生的聚合物的分子量会随着转化率的增加而增加而且产物的分散度低($M_w/M_n=1.30\sim1.40$)。由于单体、聚合物和催化剂(CuBr)都溶于[bmim][PF_6]^[17]中,所以反应在均相条件下进行(在有机溶剂中催化剂的不溶会呈现出一些问题)。在聚合反应最后阶段聚合物很容易通过提纯与残留的催化剂分离出来。

虽然该反应体系是均相的,但是丙烯酸酯的 ATRP 反应体系并不要求单体要很好地溶解于离子液体中。对于丙烯酸酯系列(甲基、丁基、己基、十二烷基丙烯酸酯)来说,单体在离子液体[bmim][PF_6]^[17]中的溶解性取决于单体上取代基的大小。甲基丙烯酸酯及其共聚物可以与[bmim][PF_6]^[17]混溶。丁基或 *t*-丁基丙烯酸酯只有部分溶于[bmim][PF_6]^[17](大约 40wt%),而它的聚合物不溶。己基丙烯酸酯微溶于离子液体中(约 10wt%)而十二烷基丙烯酸酯不溶^[24]。虽然,丁基丙烯酸酯只有部分溶于离子液体[bmim][PF_6]^[17]而其聚合物不溶,但是通过在离子液体[bmim][PF_6]^[17]中的原子转移自由基聚合得到的产物的产率很高(>90%)。聚合物的分子量与计算值很接近[$M_n(\text{GPC})=5220$, $M_n(\text{计算})=4120$]。其聚合分散度也很低($M_w/M_n=1.150$)。

当丙烯酸酯聚合反应在[bmim][PF_6]^[17]离子液体中进行时,其副反应还可以大大地减少^[21]。表 1 是 MALDI-TOF^[21]检测的分别在一般介质和以离子液体为介质的聚合反应的高分子链活性种(末端为 Br)的摩尔分数(随单体浓度的变化而变化)。为了进一步证实以离子液体为介质的两相 ATRP 会减少副反

应的产生(该副反应会生成高分子链的不可逆末端), Biedron^[21] 等进行了丙烯酸酯在离子液体[bmim][PF₆]₂中的聚合反应。反应首先聚合丁基丙烯酸酯(BA 部分溶于离子液体中)单体, 而甲基丙烯酸酯是作为第二单体加入体系中。SEC 分析显示, 在这样的体系中, 反应的第一阶段(BA 的聚合)是完全转化的, 如果在这一阶段加入第二单体, 所得的共聚物并不含大量的 BA 均聚物(SEC 检测不到均聚物相应的信号峰), 少量的 BA 均聚物则可以通过 MALDI-TOF 检测到。

表 1 一般的丁基丙烯酸酯的 ATRP 与在离子液体中进行的 ATRP 中的活性高分子链(终端为溴)所占分数的比较^[27]
Table 1 Fraction of potentially active (terminated with bromine) macromolecules in ATRP of butyl acrylate conducted in bulk and in IL solution^[21]

一般的聚合反应		离子液中的聚合反应	
单体浓度/%	高分子活性链的分数/%	单体浓度/%	高分子活性链的分数/%
23	88	23	90
30	84		
57	81		
		63	86
78	76		
92	65		
95	44	95	84

Biedron^[21] 等认为这样的结果可以用催化剂、单体和聚合物在离子液体中的溶解性不同来解释。催化剂完全溶于离子液体中, 单体(BA)部分溶于离子液体中而聚合物不溶于离子液体中。在聚合反应的初始阶段, 当离子液体中的单体浓度还很高时, 高分子链在某种程度上还溶于溶有大量单体的离子液体中。由于未溶解部分的单体形成了与离子液体相分离的有机相, 生成的高分子链会从一相扩散到另一相中。在离子液体中发生的高分子链的增长是有催化剂存在的, 而随着聚合反应的进行, 离子液体中的单体浓度会下降, 这使得高分子链在离子液体中的溶解性也下降, 而且由于催化剂的存在, 单体浓度下降很快, 高分子链在离子液体中的溶解性也下降很快, 换句话说高分子链停留在离子液体中的时间因催化剂的存在而缩短, 存在于有机相中的高分子链因没有催化剂的存在不会发生反应。在离子液体中进行 ATRP 的两相体系具有很大的优点, 它可以很好地控制 ATRP 过程。其中离子液体相是作为反应堆, 而有机相是单体和增长的聚合物链的储存器。

2.2 以手性离子液体为溶剂的丙烯酸酯的原子转移自由基聚合 很早以前人们就已经知道手性溶剂的应用对化学反应的原子空间排列过程的影响, 但是人们很少应用它, 因为手性溶剂成本高而且用量大^[28]。但如果手性溶剂可以大量回收的话就可以大大减少成本了。离子液体是一种不挥发并且不溶于一些有机溶剂(如甲苯)的液体, 因此离子液体可以通过蒸发或底物和产物的提取得到大量回收。

为了确定手性离子液体作为溶剂是否可以影响 ATRP 的原子空间排列过程, Biedron^[23] 研究了丙烯酸酯尤其是甲基丙烯酸酯(单体可以与离子液混合)在一种手性离子液体[mbmim⁺][PF₆]⁻][1-(R-(+)-2'-甲基丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐]中的聚合反应。

研究表明在手性环境中, 甲基丙烯酸酯的自由基聚合产生了不规整的聚合物。聚甲基丙烯酸酯的立构规整度可以通过¹³C NMR 光谱检测出来^[29]。

在聚甲基丙烯酸酯的亚甲基碳谱上有三组信号峰分别记为 A, B, C。A 组信号对应的是 rrr 和 mrr 序列, B 组信号对应的是 mmr, mrr 和 mmm 序列, 而 C 组信号对应的是 mmm 和 mmm 序列^[26]。对于富含全同立构序列的聚合物, C 组信号的强度会增加。

在常规溶剂中进行的甲基丙烯酸酯的 ATRP 产生的 A, B, C 三组信号的强度与在手性离子液体中进行的三组信号的强度进行比较, 所得数据列于表 2 中, 该结果表明了全同立构(mm)序列会随着手性离子液体浓度的增加而增加。但是变化程度不大, 原因是由于单体分子上取代基大小的影响比较大。

表 2 在常规溶剂中和在手性离子液体中制备出的聚甲基丙烯酸酯的不同立体结构所对应的亚甲基的¹³C NMR 的信号强弱^[25]

Table 2 The relative intensities of ¹³C NMR signals of methylene group corresponding to different stereosequences in polyMA prepared in bulk and in chiral IL^[23]

[IL]/[MA]	A 相对强度	B 相对强度	C 相对强度
0(常规)	27	55	18
1/25	25	54	21
1/5	22	51	27
5/1	19	50	31

结束语

目前使离子液体作为溶剂在聚合过程中得到广泛应用还需要更多的研究,但是一些文献指出,一些聚合反应需要无机催化剂的存在,尤其是 ATRP,而离子液体在这些聚合反应中的应用会有许多优点:包括聚合物与残留催化剂的易分离、副反应的减少,手性离子液体还可以影响聚合物的序列结构。

可以预见,离子液体具有的无蒸气压、高极性、能溶解一些无机化合物以及可以与一些单体形成二相体系的性能会激励着人们对离子液体作为溶剂在聚合过程中的应用的进一步研究。而 ATRP 技术已经取得了很大的进展,它可以作为一种可控聚合技术,集自由基聚合与可控聚合的优点于一体,既可以象自由基聚合那样除氧就可以进行本体、悬浮、溶液和乳液聚合,又可以象可控聚合那样合成各种指定结构的聚合物,但是 ATRP 技术的工业化还有一段路要走。主要问题是催化体系的用量较大,而且活性不高。所以说 ATRP,尤其是离子液体中的 ATRP 的学术研究将会是今后几年乃至几十年高分子领域最有前途的研究课题之一。

致谢:本工作受到教育部项目“高分子-离子液体溶液性质和高分子链形态研究”(5Y10603);上海市科委项目“新型离子液体的设计合成及应用”(4S10654);曙光计划“聚丙烯腈在离子液体中的纺丝成形机理及关键技术研究”(6S10611);中国石化项目“腈纶聚合及纺丝的新型溶剂体系研究”(204077)的资助,在此表示感谢。

参考文献:

[1] Holbrey J D, Seddon K R. Clean Products and Processes, 1999, 1; 223~226.

[2] Welton T. Chem Rev, 1999, 99; 2071~2083.

[3] Wasserscheid P, Keim W. Angew Chem, Int Ed Engl, 2000, 39; 3772~3779.

[4] Welton T, Wasserscheid P, editors. Weinheim: Wiley-VCH, 2002.

[5] Rogers R, Seddon K, editors. ACS symposium series 818, Washington, DC: American Chemical Society, 2002.

[6] Vygodskii Y S, Lozinskaya E I, Shaplov A S. Polym Sci Ser C, 2001, 43; 236~251.

[7] Zhao H, Malhotra S W. Aldrichim Acta, 2002, 35; 75~83.

[8] Kato M, Kamigaito M, Sawamoto M, et al. Macromolecules, 1995, 28; 1721~1723.

[9] Wang J S, Matyjaszewski K J. Am Soc, 1995, 117; 5614~5615.

[10] Matyjaszewski K, Timothy E P, Jianhui X, et al. Sci, 1996, 272(5263); 866~868.

[11] Percec V, Barboiu B. Macromolecules, 1995, 28; 7970~7972.

[12] Ambler P W, Hodgson P K G, Stewart N J. EP 0558187, 1993.

[13] Carlin R T, Osteryoung R A, Wilkes J S, et al. Inorg Chem, 1990, 29; 3003~3005.

[14] Kobryanskii V M, Arnaudov S A. J Chem Soc, Chem Commun, 1992, 727~731.

[15] Matyjaszewski K, Wang J L, Grimaud T, et al. Macromol, 1998, 31; 1527~1534.

[16] 何鸣元, 戴立益. 化学教学, 2002, 6; 2~4.

[17] Carmichael A J, Haddleton D M, Bon S A F, et al. J Chem Soc, Chem Commun, 2000, 1237~1238.

[18] Noda A, Watanabe M. Electrochimica Acta, 2000, 14; 1265~1270.

[19] Matyjaszewski K, editors. ACS symposium 685, Washington, DC: American Chemical Society, 1997.

[20] Patten T E, Matyjaszewski K. Adv Mater, 1998, 10; 901~915.

[21] Biedron T, Kubisa P. Macromol Rapid Commun, 2001, 22; 1237~1242.

- [22] Morrison J D, Mosher H S. *Assymetric Organic Reactions*, Prentice-Hall Inc Englewood Cliffs, New Jersey, 1971, Chapter 10.
- [23] Biedron T, Kubisa P. *Polym Int*, 2003, 52, 1584~1588.
- [24] Kawamura N, Toshima K, Matsuzaki T. *Macromol Chem Phys*, 1995, 190, 3413~3419.

Ionic Liquids as Reaction Media for Polymerization Processes: Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) in Ionic Liquids

ZHANG Hong-yan, LIU Wei-wei, WANG Hua-ping

(*State Key Laboratory for Polymer Fiber Modification Donghua University, Shanghai 200051, China*)

Abstract: Ionic liquids are organic salts which are liquid near ambient temperatures. They are non-volatile, highly polar solvents that dissolve several organic, inorganic and metal organic compounds. Although there is an increasing number of reports dealing with the application of ionic liquids as solvents for organic synthesis, their use in polymer synthesis is still limited. In the last few years, however, it has been shown that ionic liquids can be advantageously used also for polymer synthesis. In radical polymerization the increase of K_p/K_t ratio for polymerizations conducted in ionic liquids has been observed. Specially, application of ionic liquids as solvents for Atom Transfer Radical Polymerization facilitates separation of the polymer from residual catalyst and reduces the extent of side-reactions. This paper has mainly discussed the principle and feature of atom transfer radical polymerization as well as the applications of ionic liquids in the atom transfer radical polymerization. It has also introduced the previous works and the development prospect of ATRP.

Key words: Ionic liquids; Solvent; Atom transfer radical polymerization