

离子液体参与原子转移自由基聚合的研究进展

田 冬¹, 肖成龙¹, 魏增江¹, 陈 萍², 刘伟良^{1,*}

(1. 山东轻工业学院, 材料科学与工程学院, 济南 250353; 2. 中国石化中原油田分公司, 濮阳 457001)

摘要: 主要阐述了近年来离子液体作为溶剂、单体或者配位剂在原子转移自由基聚合中的应用研究情况。从对聚合反应速率的大小的影响, 聚合产物分子量多分散系数的变化, 聚合物分子链功能性的设计, 以及反应体系中催化体系的分离与循环使用等方面总结了离子液体的参与对原子转移自由基聚合的影响, 并简要总结了导致各种变化的原因。最后展望了离子液体应用于原子转移自由基聚合技术的前景, 并指出离子液体自身研究的发展是二者结合的关键问题。

关键词: 离子液体; 原子转移自由基聚合; 溶剂; 单体; 配位剂

原子转移自由基聚合(Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP)是由美国王锦山博士^[1]于 1995 年提出的一种新型的活性自由基聚合技术, 通常由有机卤化物(引发剂)、过渡金属低价态盐(催化剂)及含氮多齿配体组成引发催化体系控制反应的进行, 在反应过程中过渡金属络合物的浓度对聚合反应的控制起着重要作用^[2]。该方法集自由基聚合和活性聚合于一体, 它的出现为聚合物分子设计开辟了一条新途径。但是, 传统溶剂往往对过渡金属络合物的溶解能力差, 这极大地影响了反应的可控性。因此为了增强聚合反应的可控性, 并解决反应结束后大量残留的过渡金属离子对聚合物和环境造成污染的问题, 离子液体开始被引入 ATRP 反应^[3]。

离子液体是由有机阳离子和无机(有机)阴离子构成的、在室温或室温附近温度下呈液体状态的盐类^[4]。与传统有机溶剂相比, 离子液体具有液程宽、易调节、不易挥发、溶解性强等特点, 而且被作为绿色溶剂广泛应用于多个领域^[5]。

2000 年, Haddleton 等^[6]首次报道 MMA(methyl methacrylate)在离子液体[C₄mim][PF₆]中进行 ATRP 反应, 发现相对于 MMA 的传统 ATRP 反应, 此方法的反应速率变大, 聚合温度降低, 产物中 Cu(II)含量减少。这一变化主要是因为 Cu(II)配体络合物在离子液体中具有良好的溶解性。随后 Ma 等^[7]首次将离子液体引入到反相 ATRP 反应中。他们在[bmim][PF₆]中合成 PMMA, 测试结果显示反应过程具有良好的可控性, 并且催化剂可以很容易与产物相分离, 而且离子液体和催化剂还可以被重复利用。

由于离子液体在 ATRP 反应中表现出独特的优越性, 因此其在 ATRP 中的应用受到越来越多的关注, 有关离子液体应用于活性聚合的报道也越来越多。例如, 离子液体参与活性聚合可以使聚合物获得更高的分子量和更大的反应速率^[8], 离子液体的种类影响着聚合物的空间结构^[9], 离子液体的使用量影响着 ATRP 反应的引发效率^[10], 而且离子液体的加入还会使 MMA 的 ATRP 聚合物凝胶的玻璃化温度降低, 并增强凝胶的离子传导性能^[11], 还能够降低 ATRP 副反应的发生^[12]等等。诸多的报道使人们对离子液体参与 ATRP 反应的研究工作产生了极大兴趣。总的来说, 离子液体的引入对原子转移自由基聚合的影响主要集中在以下几个方面:(1)聚合物结构及功能的设计;(2)聚合物分子量的控制;(3)分子量多分散系数的大小;(4)聚合物的链增长活性;(5)催化剂的去除及循环使用能力。离子液体对 ATRP 的影响涉及到诸多方面, 无法一一详述, 本文仅从离子液体对 ATRP 反应各组分的影响, 总结为以下三个方面。

基金项目: 山东轻工业学院博士科研启动基金, 山东省优秀中青年科学家科研奖励基金(项目编号:2007BS04007);

作者简介: 田冬(1984-), 男, 在读硕士, 主要从事离子液体相原子转移自由基聚合的理论及应用研究;

* **通讯作者,** E-mail: liuw@sdli.edu.cn, Tel: 0531-89631229.

1 离子液体对反应单体的影响

1.1 离子液体对丙烯酸酯类单体聚合的影响

在以离子液体为溶剂的 ATRP 反应中, 丙烯酸酯类是最常用的单体。离子液体首次作为溶剂参与 ATRP 反应的研究就是以甲基丙烯酸甲酯为单体^[6]。随后, 各类聚丙烯酸酯不断被合成于离子液体相的 ATRP 反应中。Biedron^[13]通过对丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸己酯和丙烯酸十二烷酯四种单体进行比较后发现: 当以 [bmim][PF₆] 为溶剂时, 这四种单体的聚合能力取决于单体及其聚合物在 [bmim][PF₆] 中的溶解能力。后来, Biedron^[14] 又对丙烯酸酯类单体在离子液体 [bmim][PF₆] 中的嵌段聚合进行了研究, 发现大分子引发剂的选择对后续嵌段共聚物的合成有极大影响, 甚至会导致嵌段聚合不可控。Biedron 认为这一现象的发生主要是因为丙烯酸丁酯在进行 ATRP 聚合时, 其在非均相体系中链增长自由基发生不可逆终止的速率远小于其在均相环境中的反应。

另外, Ma 等^[7]发现离子液体参与反相 ATRP (RATRP) 反应时, 只需要很低浓度的催化剂就可以有效地调控 MMA 的聚合反应。而后他又在 [bmim][BF₄] 和 [C₁₂mim][BF₄] 中以相同的催化体系催化 MMA 的 ATRP 反应^[15], 发现 [C₁₂mim]⁺[BF₄]⁻ 比 [bmim][BF₄] 更适合做 MMA 的 ATRP 反应溶剂, 而且反应过程的可控性更好。Li 等^[16]用固载催化剂的方法研究了 [C_nmim][PF₆] 和 [C_nmim][BF₄] ($n=6\sim 12$) 为溶剂在低温下进行 MMA 的 RATRP 反应。结果表明 MMA 在 [C₈mim][PF₆] 中的反应可控性最好, 反应温度可降低至 50℃。Chen 等^[17]通过对 [C_nmim][BF₄] ($n=4, 8, 12$) 参与的 RATRP 反应进行比较, 得出 [C₁₂mim][BF₄] 对 EA (ethyl acrylate) 聚合的可控性的影响效果最好, 而且还可以提高 PEA-*b*-PS 的反应速率。

1.2 离子液体对其它种类单体的聚合影响

Zhao 等^[18]以 ATRP 方法在 [bmim][PF₆] 中合成 *N*-己基顺丁烯二酰亚胺和苯乙烯的共聚物。结果表明, 这两种单体在离子液体中比在有机溶剂中更容易形成交替共聚物。Hou 等^[19]以 1-甲基咪唑类离子液体为溶剂进行 PAN 合成的测试结果显示其多分散系数最小为 1.16, 实际分子量与理论值相差不大, 这表明 1-甲基咪唑类离子液体可以使丙烯腈在聚合过程中表现出良好的可控性。

1.3 离子液体作为单体进行 ATRP 反应

由于离子液体具有优良的可设计性和独特的电化学性质, 因此合成离子液体聚合物已经成为一个新的研究热点, 其中利用 ATRP 接枝技术合成离子液体刷型聚合物的方法已经越来越受到关注。Ding 等^[20]合成了新型离子液体 [bemim][BF₄], 然后在乙腈中以该离子液体为单体进行 ATRP 反应, 发现反应速率受组分浓度的影响很大。另外, 当在反应中使用 CuBr 为催化剂时, 反应的可控性会降低, 而以 CuCl 为催化剂时, 聚合行为则会得到较好的控制。Yu^[21]通过在金表面引发 ATRP 生成 PEMEIm-Cl (poly [1-ethyl-3-(2-methacryloyloxy ethyl) imidazolium chloride])。实验结果表明该刷型聚合物能够促进氧化还原反应的进行, 具备优异的电转移性能, 能够有效改变物质的表面抗性, 并对各种盐溶液有很高的灵敏性, 从而使基板材料具有对环境敏感的表面特性。He 等^[22]通过表面引发 ATRP 的方法在硅板上合成 PVBIIm-PF₆ (Poly [1-(4-vinylbenzyl)-3-butylimidazolium hexafluorophosphate])。该刷型聚合物不但具有规整的结构, 还可以使硅板具有在亲水性与疏水性之间自由转换的能力, 这种性质主要与离子液体阴阳离子间的作用力有关^[23]。

2 离子液体对催化体系的影响

由于离子液体对许多有机物和无机物都具有良好的可溶性, 而且其本身还具备液态温度范围宽、极性可调和电化学性质多样化的特点, 因此, 离子液体对于 ATRP 反应体系, 尤其是对于其过渡金属催化体系, 具有极为重要的影响^[24]。其影响主要表现在: (1) 可以使催化体系处于均相环境中; (2) 改变催化体系的催化效率; (3) 方便反应产物的分离; (4) 利于催化体系的回收利用。

2.1 离子液体对配位剂使用的影响

相对于传统 ATRP 反应来说,配位剂一直是一个不可或缺的组分,它在反应中主要有两个作用^[25]:一是络合催化剂并使催化体系溶于反应相,二是转移催化中心。随着有关离子液体参与 ATRP 反应的研究的逐步深入,几种单体的 ATRP 反应已经逐渐摆脱了配位剂的使用,而且反应过程仍具有良好的可控性。Matyjaszewski^[26]首次发现,当离子液体的阴离子为卤素或碳酸根时,若以 FeBr₂ 或 FeCl₂ 作为催化剂进行 ATRP 反应,则反应不需要使用任何有机配位剂。对于 Cu 系催化剂来说,当以二丁基磷酸根作为离子液体的阴离子时,反应也不需要配位剂。实验结果表明这种反应环境能够使催化剂更容易与产物分离,但是对于反应的引发效率和聚合物分子量分布则没有太大的影响。

为了加大反应速率,提高反应可控性,更多种类的离子液体被合成以满足无配位剂环境的使用。Lai^[27]证实使用[mim][C_nH_{2n+1}COO]类离子液体作为溶剂时,反应速率随着 *n* 的增大而逐渐减小,反应的引发效率低于传统有机溶剂环境。这种现象主要是由于离子液体对引发催化系统产生了笼蔽效应,从而限制了反应速率的增加,另外此类离子液体对于高分子量的 PMMA 的溶解能力较差也可能是影响反应速率的一个重要因素^[28]。而 Hou^[19]以[mim][AT](1-methylimidazolium acetate)为溶剂合成 PAN,则获得比传统 ATRP 反应更大的聚合速率。

对于非铁系和铜系的催化剂来说,离子液体的引入对引发催化体系的选择也有重要的影响。Sebastien 等^[29]在离子液体[bmim][PF₆]中以钼金属卤化物为催化剂进行 MMA 的 ATRP 反应,结果表明只有使用带有不同卤端基的引发剂和催化剂作为引发催化体系,反应才能得到良好的控制。

2.2 离子液体作为配位剂参与反应对催化体系的影响

当离子液体作为配位剂参与反应时,这种催化体系极利于产物的提纯,但对于反应的可控性的影响却是不利的。Shen 等^[30]合成了离子液体配位剂 TEDETA-BITT (1-[2-(3-[Bis-(2-N, N-diethylaminoethyl) amino]propanoyl)oxy)ethyl]-3-butylimidazolium Tetrafluoroborate)用于 MMA 聚合反应。结果表明这种催化体系的催化效果并不理想,不但反应速率小,而且在引发阶段还需要引发时间,反应可控性也低于均相聚合。出现这一现象的主要原因是配位剂不能与溶剂混溶,导致催化剂不能完全参与反应。不过由于配位剂不溶于溶剂,因此反应结束后配位剂和催化剂能够更好地与溶剂和产物分离。

3 离子液体对产物功能性的影响

Biedron^[31]报道了在手性离子液体参与丙烯酸酯类的 ATRP 反应,结果表明虽然手性离子液体对于聚合物结构有影响,但影响效果并不大。Gong 等^[32]合成了一种带有卤原子端基的离子液体,将该离子液体作为 MMA 的 ATRP 引发剂,聚合所得到的 PMMA 具有可控的分子量和较窄的分子量分布(1.27~1.31),而且聚合物端基带有可设计的溴端基和咪唑环结构,这些结构会影响 PMMA 在甲醇中的溶解度。Sui 等^[33]在[amim][Cl]中以纤维素和 2-溴代丙酸酐溴合成新型引发剂 Cellulose-Br,并成功合成共聚物 Cellulose-g-PDMAEMA。随后, Meng 等^[34]也在[amim][Cl]中合成大分子引发剂 Cell-BiB (cellulose 2-bromoisobutyrylate),并引发合成接枝共聚物 Cellulose-PMMA、Cellulose-PS 和嵌段共聚物 Cellulose-PMMA-b-PS,拓展了功能性共聚物的种类。

4 展望

虽然离子液体参与 ATRP 反应的研究工作刚刚起步,但是随着绿色化学发展的需求、离子液体种类的不断丰富和对 ATRP 反应机理研究的日益深入,离子液体越来越受到 ATRP 工作者的青睐。离子液体的加入,不但解决了传统 ATRP 反应催化体系非均相的问题,更可贵的是解决了催化剂与产物分离难的困扰。而且伴随着离子液体研究的发展,各种能够满足增强反应可控性、加快反应速率、提高催化效率、降低催化剂用量等要求的离子液体层出不穷,这将会极大地促进 ATRP 技术的优化,为活性聚合的发展开辟新的道路。诚然,目前离子液体由于成本高,合成技术难以工业化等原因,很难大范围地代替传统有机溶剂,离子液体与 ATRP 的结合还仅限于实验室环境,但是离子液体在 ATRP 反应中的独特作用已经初露端倪,二者的结合已经展现出诱人的前景,其所体现出来的巨大潜力必将引发新一轮的研究热点。

参考文献:

- [1] Wang J S, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*, 1995, 117(20); 5614~5615.
- [2] Tsarevsky N V, Matyjaszewski K. *Chem Rev*, 2007, 107(6); 2270~2299.
- [3] 张锁江, 吕兴梅. 离子液体-从基础研究到工业应用, 北京: 科学出版社, 2006, 396~397.
- [4] Seddon K R. *J Chem Technol Biotechnol*, 1997, 68(4); 351~356.
- [5] 李汝雄. 绿色溶剂-离子液体的合成与应用, 北京: 化学工业出版社, 2004, 1~5.
- [6] Carmichael A J, Haddleton D M, Seddon K R, et al. *Chem Commun*, 2000, 14; 1237~1238.
- [7] Ma H Y, Wan X H, Chen X F, et al. *J Polym Sci, Part A; Polym Chem*, 2003, 41(1); 143~151.
- [8] Kubisa P. *Prog Polym Sci*, 2004, 29(1); 3~12.
- [9] Li D, Zhang Y M, Wang H P, et al. *J Appl Polym Sci*, 2006, 102(3); 2199~2202.
- [10] Sarbu T, Matyjaszewski K. *Macromol Chem Phys*, 2001, 202(17); 3379~3391.
- [11] Susan M A, Kaneko T, Noda A, et al. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(13); 4976~4983.
- [12] Shen Y Q, Tang H D, Ding S J. *Prog Polym Sci*, 2004, 29(10); 1053~1078.
- [13] Biedron T, Kubisa P. *Macromol Rapid Commun*, 2001, 22(15); 1237~1242.
- [14] Biedron T, Kubisa P. *J Polym Chem ED*, 2002, 40(16); 2799~2809.
- [15] Ma H Y, Wan X H, Chen X F, et al. *Polymer*, 2003, 44(18); 5311~5316.
- [16] Li N J, Lu J M, Xu Q F, et al. *J Appl Polym Sci*, 2007, 103(6); 3915~3919.
- [17] Chen H, Liang Y, Wang M L, et al. *Chem Eng J*, 2009, 147(2); 297~301.
- [18] Zhao Y L, Zhang J M, et al. *J Polym Sci, Part A; Polym Chem*, 2002, 40(20); 3360~3366.
- [19] Hou C, Qu R J, Sun C M, et al. *Polymer*, 2008, 49(16); 3424~3427.
- [20] Ding S J, Tang H D, Radosz M, et al. *J Polym Sci, Part A; Polym Chem*, 2004, 42(22); 5794~5801.
- [21] Yu B, Zhou F, Hu H Y, et al. *Electrochim Acta*, 2007, 53(2); 487~494.
- [22] He X Y, Yang W, Pei X W. *Macromolecules*, 2008, 41(13); 4615~4621.
- [23] Yu B, Zhou F, Liu G, et al. *Chem Commun*, 2006, (22); 2356~2358.
- [24] Tsarevsky N V, Matyjaszewski K. *Chem Rev*, 2007, 107(6); 2270~2299.
- [25] Braunecker W A, Matyjaszewski K. *Prog Polym Sci*, 2007, 32(1); 93~146.
- [26] Sarbu T, Matyjaszewski K. *Macromol Chem Phys*, 2001, 202(17); 3379~3391.
- [27] Lai G Q, Ma F M, Hu Z Q, et al. *Chin Chem Lett*, 2007, 18(5); 601~604.
- [28] Ueki T, Watanabe M. *Macromolecules*, 2008, 41(11); 3739~3749.
- [29] Sebastien M, Tadeusz B, Rinaldo P, et al. *J Appl Polym Sci*, 2007, 105(1); 278~281.
- [30] Ding S J, Radosz M, Shen Y Q. *Macromolecules*, 2005, 38(14); 5921~5928.
- [31] Biedron T, Kubisa P. *Polym Int*, 2003, 52(10); 1584~1588.
- [32] Gong S M, Ma H Y, Wan X H. *Polym Int*, 2006, 55(12); 1420~1425.
- [33] Sui X F, Yuan J Y, Zhou M, et al. *Biomacromolecules*, 2008, 9(10); 2615~2620.
- [34] Meng T, Gao X, Zhang J, et al. *Polymer*, 2009, 50; 447~454.

Research Progress of Ionic Liquids in Atom Transfer Radical Polymerization

TIAN Dong¹, XIAO Cheng-long¹, WEI Zeng-jiang¹, CHEN Ping², LIU Wei-liang^{1, *}

(1. School of Materials Science and Engineering, Shandong Institute of Light Industry, Jinan 250353, China;

2. Zhongyuan Oilfield Company, SINOPEC, Puyang 457001, China)

Abstract: Recent developments on the application of ionic liquids (ILs) in atom transfer radical polymerization (ATRP) are reviewed. Particular emphasis is placed on the significant effect on the performance of the polymers, including well-controlled process with predictable molecular weight, narrow polydispersity, and well-defined architecture, if the ionic liquids were used as solvent, initiator, ligand or monomer. And a discussion on the opportunities of ionic liquids used in atom transfer radical polymerization for the future concludes this review as well.

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