

离子液体中的聚合反应研究进展

张海英, 吴林波, 赵 颖, 李伯耿*

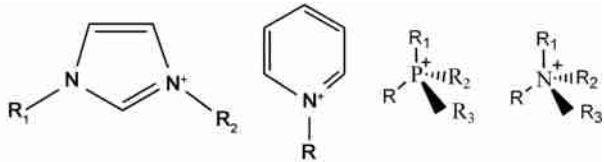
(化学工程国家重点联合实验室浙江大学聚合反应工程实验室, 杭州 310027)

摘要: 室温离子液体是一种新兴的可替代挥发性有机化合物(VOCs)的绿色溶剂和高效的反应介质, 为减少或消除化学反应和过程工程中的环境问题提供了重要的途径。以离子液体为反应介质进行聚合反应, 可消除或减小 VOCs 的危害, 也可实现催化剂的有效回收利用和聚合物的纯化, 更好地控制聚合反应及聚合产物的结构与性质、乃至直接用作高效的聚合催化剂。本文综述近年来离子液体中聚合反应的研究现状及最新进展, 分析现存的问题, 并展望今后的发展方向。

关键词: 离子液体; 聚合; 挥发性有机化合物; 绿色溶剂; 催化剂

室温离子液体(Room temperature ionic liquid, RTIL)是一种在室温或接近室温的温度下呈液态的有机盐, 通常能在宽达 300℃ 的温度范围内保持液态, 简称离子液体(IL)。它几乎不挥发(蒸汽压接近于零)、不燃烧, 具有优良的热稳定性、化学惰性和很宽的电化学窗口, 对许多化合物(尤其是有机金属化合物)有良好的溶解性^[1~9]。

表 1 常用离子液体的组成
Table 1 Compositions of common ionic liquids

阳离子	 (R, R¹, R², R³ 为烷基)
阴离子	Al _m Cl _n ⁻ (m=1, 2, 3; n=4, 7, 10), NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , BF ₄ ⁻ , PF ₆ ⁻ , SO ₄ ⁻² , CH ₃ COO ⁻ , CF ₃ SO ₃ ⁻ , Tf ₂ N ⁻ 等

离子液体一般由有机阳离子与无机阴离子组成(见表 1)。其性质可在很宽的范围内通过选择不同的阴、阳离子来调节^[1~9], 以满足不同反应和过程的需要, 且使用后较易回收再利用, 因而有望取代挥发性有机化合物(VOCs), 是一种新型的绿色溶剂和反应介质。目前已在电化学、分离过程, 特别是有机合成中得到了广泛的应用, 为减少或消除使用 VOCs 带来的环境问题提供了重要途径。

离子液体既可用于均相反应, 又可用于非均相反应。对非均相反应, 离子液体与反应产物和未转化反应物易分离, 从而易循环使用。对均相的小分子反应, 反应结束后将小分子产物蒸发分离出来, 余下的催化剂离子液体溶液亦可循环使用。

离子液体在聚合反应中的应用也已有不少报道, 对于均相聚合反应而言, 由于高分子化合物不挥发, 不能采用蒸发的方式进行分离, 往往还需要有机溶剂来萃取分离聚合物, 因而不能完全避免有机溶剂的使用, 使得离子液体的优越性难以充分体现, 限制了其在聚合反应中的应用, 这也是离子液体在聚合反应中的应用研究落后于小分子反应的原因之一。但是, 近年来, 研究者充分利用离子液体的非挥发性和其它独特的性质, 在回收聚合催化剂、提纯聚合物、提高聚合反应速度、合成高分子量缩聚产物、甚至直接用

基金项目: 国家杰出青年科学基金(20125617), 浙江省自然科学基金(Y404084);

作者简介: 张海英(1979—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为绿色化学在聚合反应中的应用。

* 联系人: 电话 0571-87952623

作聚合催化剂等方面均取得了很大的研究进展。本文综述离子液体中聚合反应的研究现状及最新进展,分析现存的问题,并展望今后的发展方向。

1 离子液体中的传统自由基聚合

自由基聚合是生产聚合物的最重要的手段之一,50%以上的大品种聚合物由该法生产。与离子聚合和配位聚合相比,自由基聚合适用单体范围广,对单体和介质纯度要求不高,反应条件温和,生产成本低廉。然而,部分自由基聚合在挥发性有机溶剂介质中进行,带来了较严重的污染问题。采用离子液体为聚合介质,其不挥发特性在解决这类问题上将起到很大的作用。

Hong 等^[10]首先报道了离子液体[bmim]PF₆中苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的自由基聚合,这些单体在离子液体中的聚合速度显著加快,聚合物分子量达到苯中的 10 倍。这主要是因为离子液体粘度高于有机溶剂,且大分子链自由基可能会发生相分离,链终止反应较早地受到扩散控制,增长速率常数 k_p 增大,终止速率常数 k_t 下降,活性链寿命延长^[11],从而使得聚合速率和分子量均高于传统有机溶剂中溶液聚合的结果。除此之外,离子液体本身的高极性使得过渡态(电荷转移结构)更稳定,降低了活化能 E_a ,导致 k_p 增长^[12]。Harrison 等^[13]采用激光脉冲聚合技术也证实了增长速率常数 k_p 会随离子液体体积含量增加而稳步增大,到离子液体体积达 50%时, k_p 为苯中的 2 倍。

进一步的研究^[14]表明,利用聚苯乙烯在离子液体中易沉淀从而导致活性链寿命延长的原理,先使苯乙烯聚合,再加入第二单体甲基丙烯酸甲酯,通过适当控制反应温度和时间,可成功地合成出嵌段共聚物 P(St-*b*-MMA)。同时利用离子液体的不挥发性,通过减压可完全脱除未反应单体,从而有利于合成纯净的嵌段共聚物。聚合后的离子液体可用甲醇或乙醇水溶液回收,循环使用。

2 离子液体中的活性自由基聚合

活性自由基聚合,如过渡金属催化的原子转移自由基聚合(ATRP)和双硫酯为链转移剂的可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT),近年来得到了迅速的发展,为控制合成特定分子量和拓扑结构的聚合物提供了新的有效手段。然而,活性自由基聚合也存在一些局限,如 ATRP 要达到一定的聚合速率,必须加入大量的过渡金属催化剂,从而给聚合物的提纯增加了困难,而且大量的催化剂如果不能很好地回收亦会造成经济上的浪费。利用离子液体对此类催化剂的优良溶解性为这一问题的解决提供了新的途径。

2.1 原子转移自由基聚合(ATRP)

Carmichael 等^[15]于 2000 年首次报道了离子液体中的原子转移自由基聚合。研究发现,在 ATRP 中金属卤化物催化剂往往不易溶于单体或有机溶剂,但离子液体可以极好地溶解这类催化剂,从而解决了催化剂溶解性的问题。聚合反应结束后,加入有机溶剂萃取出聚合物,催化剂留在离子液体中,聚合物中催化剂残留量下降约三个数量级,达到 34ppm,从而达到了有效纯化聚合产物的目的。另一方面,含催化剂的离子液体几乎不加任何处理就可循环使用,而且基本不降低催化效果,从而实现了催化剂的回收和再利用,降低了成本。

Zhao 等^[16]在离子液体[bmim]PF₆中以 ATRP 合成 *N*-己基马来酰亚胺-苯乙烯交替共聚物时发现,与有机溶剂介质相比,在离子液体中该体系更容易进行交替共聚,聚合可在常温下进行,且 IL 中的催化剂可以循环使用。此外还发现在某些离子液体中^[17],过渡金属卤化物催化的 MMA 原子转移自由基聚合不需要有机络合配体即可进行,这说明在此过程中离子液体不仅仅是一种绿色溶剂,同时也是一种活性溶剂(active solvent)。

根据单体和聚合物在离子液体中溶解度的不同(对丙烯酸酯类单体,随烷基增大其溶解度逐渐减小),聚合以均相或非均相方式进行,聚合行为亦存在较大的差异。均相聚合往往以可控活性方式进行;对非均相聚合,由于催化剂富集在离子液体中,而引发剂富集在有机介质相或分布在两相中,导致引发效率下降。聚合偏离可控方式,分子量比理论值偏高,分子量分布有所变宽或出现双峰分布;单体溶解度越

低,偏离可控聚合的程度越大。离子液体中的非均相 ATRP 尽管偏离可控聚合方式,但也有其优越性:(1)避免了有机溶剂的使用,使得聚合物的分离纯化更方便;(2)单体部分溶于离子液体的非均相聚合体系有利于减少副反应,在接近 100% 高转化率下保持增长链活性,从而有利于以顺序加料法合成不含均聚物的纯嵌段共聚物^[14]。反之,均相聚合体系中,聚合物的后期分离仍然需要使用有机溶剂,从而使得整个过程的“绿色”程度大打折扣。

2.2 反向原子转移自由基聚合(reverse ATRP)

与经典的 ATRP 相比,反向 ATRP 中以高氧化态过渡金属化合物作为催化剂,并以传统的自由基聚合引发剂(如 AIBN)代替有机卤化物,因而避免了经典 ATRP 中含卤引发剂有毒和低氧化态过渡金属化合物易氧化的问题。然而,在反向 ATRP 中,亦存在催化剂在单体或溶剂中溶解性差的问题,聚合以不可控方式进行;加大催化剂量可使聚合可控,但又使催化剂污染聚合产物的问题更为突出^[18]。

Ma 等^[19]首次研究了离子液体[bmim]PF₆中 MMA 的反向 ATRP,发现催化体系 AIBN/CuCl₂/bipy 完全溶解在反应介质中,形成均相聚合体系,使用少量的催化剂即可使反应以可控方式进行,而且离子液体和催化剂均可回收利用,重新引发 MMA 的反向 ATRP 活性聚合。应该指出的是[bmim]PF₆的高粘度使反应出现“笼蔽”效应,使引发剂效率降低。

2.3 可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT)

Perrier 等^[20]首次报道了离子液体中乙烯基单体的 RAFT 聚合。以二硫苯甲酸-2-氰基丙酯(CPDB)为链转移剂,MMA、MA 在离子液体中的 RAFT 聚合为均相聚合,以可控方式进行,得到窄分布的聚合物。与本体和有机溶剂甲苯中的 RAFT 聚合相比,离子液体中的 RAFT 聚合速率更快,分子量更大。相反,苯乙烯在离子液体中的 RAFT 聚合,由于聚苯乙烯在离子液体中溶解性差,聚合时很快沉淀出来,转化率<2%,只能得到低分子量的聚合物。另外,也存在引发效率不高导致聚合物分子量高于理论值的问题。

2.4 TEMPO 调控的可控/活性聚合

在离子液体中进行 TEMPO 调控的可控/活性聚合也有报道^[21],但只有在较高的温度(140℃)下才能表现出较好可控性,且转化率不高。与离子液体中的 ATRP 和 RAFT 相比,其反应可控性相对较差;与在有机溶剂中进行的 TEMPO 反应相比,其引发效率低,优势亦不明显。

3 离子液体中的开环聚合(ROP)

离子液体用于环状单体的开环聚合,也可以实现催化剂的有效回收利用。Csihony 等^[22]以钪化合物为催化剂,以离子液体为[bdmim]PF₆和甲苯组成两相聚合体系,实现了降冰片烯(norbornene)的开环易位聚合。由于催化剂溶于离子液体相,聚合物溶于有机溶剂相,聚合产物与催化剂离子液体溶液很容易分离。分离回收的催化剂离子液体溶液可多次循环使用,实验表明循环使用 7 次后其催化效果仍很好。还有人研究了 3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷在[bmim]BF₄中进行的阳离子开环聚合^[23],高产率地得到了枝化多羟基聚酯。在该反应中,由于离子液体的高极性,由分子间氢键造成的分子团聚现象消失,而且分子间的链转移对分子量的影响远远低于相同条件下的本体聚合和在传统溶剂中进行的溶液聚合。

有些离子液体因为具有 Lewis 酸性,可以直接催化开环聚合,提高催化效率。碳酸乙二酯是一种较难开环的五元环单体,一般须在 180~200℃的高温下才能聚合,在 100℃以下不能聚合。但是采用离子液体[bmim]AlCl₄或[bmim]SnCl₃作为该体系的催化剂时^[24]温度可大大降低,在 80℃即可开环聚合。

在交酯和己内酯的开环聚合中,咪唑类离子液体不仅可作为反应介质,还可作为催化剂前体,与叔丁醇钾原位生成卡宾催化剂,在室温下快速高效地催化内酯和交酯的开环聚合^[25]。当采用离子液体/有机溶剂构成两相聚合体系时,在聚合结束后卡宾催化剂可重新转化为离子液体,两相分离后易得到无残留催化剂的纯净聚合物和离子液体,后者可多次循环使用。

4 离子液体中的缩聚反应

缩聚反应往往需要高温/高真空的条件,离子液体由于极低的挥发性和良好的高温稳定性,也适用于

缩聚反应体系。在脱除小分子副产物的过程中,离子液体保留在反应体系中,避免了使用有机溶剂时其随副产物一起脱除的问题。但是由于一些含氟类(如 BF_4^- , PF_6^-)离子液体在酸性、高温条件下会分解,对于含有酸性物质的缩聚体系应选择其他类型的离子液体。

4.1 化学催化的缩聚反应

Vygodskii 等^[26]研究了在不同离子液体中合成聚酰(亚)胺的缩聚反应,首次在离子液体中获得了高分子量聚酰(亚)胺。在有机溶剂中若无催化剂存在,萘四酸二酐等二酸酐反应活性低,难以生成高分子量聚酰亚胺,然而在离子液体中,同样条件下却可制得高分子量聚酰亚胺。离子液体在聚酰(亚)胺的合成过程中可能起到某种活化剂的作用,其化学结构对缩聚过程和产物分子量均有较大影响;具有对称结构的离子液体有利于获得高分子量聚合物;在疏水性离子液体中,聚酰(亚)胺产物在聚合初期就沉淀出来,只能获得低分子量的产物。因此,通过改变离子液体的阴离子和阳离子的结构,就有可能将离子液体用作缩聚反应的活性溶剂。

4.2 生物酶催化的缩聚反应

酶催化剂作为一种绿色催化剂,可以在温和的条件下催化一些脂肪族二元酸和二元醇的缩聚反应,合成可生物降解的脂肪族聚酯,是目前生物医用高分子材料研究领域的一大热点。然而在酶催化缩聚反应中,往往要用到有机溶剂,部分失去了酶催化的环境友好性,并可能导致酶催化剂的失活。与大多数极性有机溶剂不同,某些离子液体,如 $[\text{bmim}]\text{PF}_6$,虽然有极性但高度疏水,使得酶催化剂在离子液体中能基本保持其催化活性。Nara 等^[27]以 S-C 脂肪酶作为催化剂,在 $[\text{bmim}]\text{PF}_6$ 中研究了癸二酸和 1,4-丁二醇的缩聚反应,发现在 60°C 的反应温度下,酶催化剂仍能保持催化活性;在脱除副产物乙醇时,离子液体因挥发性极低保留在反应体系中,避免了使用有机溶剂时其随副产物一起脱除的问题。由于同时采用环境友好的酶催化剂和反应介质,在离子液体中进行的酶催化缩聚反应成为一个近乎完全意义上的绿色过程,具有很好的应用前景。目前存在的主要问题在于,酶催化缩聚物的分子量有待于进一步提高。

5 离子液体中的烯烃聚合

由于氯铝酸盐类离子液体具有 Lewis 酸性,因此可用于 Lewis 酸催化的 α -烯烃齐聚,如丙烯、丁烯、异丁烯等的齐聚^[28~30]。同时,这类离子液体也可催化烯烃聚合反应。上世纪 90 年代初,氯铝酸离子液体就被用于乙烯聚合^[31,32]。随后, Ma 等^[33]于 1995 年在离子液体 $[\text{enim}]\text{AlCl}_4$ 中,采用 $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{AlCl}_3-x\text{R}_x$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Et}$) 催化体系,实现了 Ziegler-Natta 催化的乙烯聚合过程。近年来随着烯烃聚合技术的进展,二亚氨基镍化合物已经较深入地应用到烯烃聚合中^[34,35],而氯铝酸离子液体的双相催化在 Difasol 齐聚过程中的应用也备受瞩目^[36]。Pinheiro 等^[37]将这两个发展领域结合起来,研究了离子液体中二亚氨基镍化合物作为催化剂的乙烯双相聚合,发现与以甲苯为溶剂的均相催化聚合相比,IL 中的聚合转化率更高,这主要归功于离子液体的高极性。

6 离子液体中其它过渡金属催化的聚合反应

除活性自由基聚合以及烯烃聚合外,在其它过渡金属催化的聚合体系使用离子液体作为反应介质,也取得了很好的催化效果,同时实现催化剂的节约使用。苯乙烯和一氧化碳交替共聚成的聚酮具有非常优异的性质,但是其所用的钨催化体系价格昂贵,缺少有效的回收和循环使用方法,使其研究受阻。离子液体的出现使得这一问题得到了解决。Hardacre 等^[38]对此进行了研究,发现在离子液体中进行的交替共聚产率增加,聚合产物与催化剂离子液体溶液容易分离,且回收的催化剂可多次利用。

离子液体的特殊性质还导致它对有些反应具有很高的立构选择性。在 $(\text{nbd})\text{Rh}(\text{acac})/\text{TEA}$ 和 $(\text{nbd})\text{RhCl}_2/\text{TEA}$ (nbd 为正蒈烯, TEA 为三乙胺) 催化苯乙炔的聚合反应中^[39],若以离子液体 $[\text{bupy}]\text{BF}_4$ 和 $[\text{bmim}]\text{BF}_4$ 为反应介质,5min 即可得到较高的产率,不仅过渡金属催化剂和离子液体可多次回收利用,活性无明显损失,而且具有较高的立构选择性,得到的聚合产物中顺式 cis-PPA 的含量高达 95%~100%。

7 离子液体中的电化学聚合

离子液体的发现最早源于电化学领域,是作为一种新型的电解液出现的。电化学聚合中使用的电解液通常是水基、有机溶剂、胶体或是聚合物电解液,这些电解液由于自身的缺点使得聚合物电化学装置存在一些操作局限性,包括环境稳定性差、转换速率低、使用寿命短等。为了克服这些缺点,新型的电解液必须同时满足离子电导率大($>10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)、电化学窗口宽($>1 \text{ V}$)、离子迁移速率快($>10^{-14} \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$)、挥发性低和环境稳定性好的要求。离子液体能够同时满足上述所有条件,这使得它作为电解液在制备离子导电聚合物时具有很大的优势。

在离子液体中进行的电化学聚合包括聚苯^[40]、聚吡咯^[41]、聚噻吩^[42]、聚亚苯基^[43]等导电聚合物。研究表明,使用离子液体 $[\text{emim}]\text{CF}_3\text{SO}_3$ 作为电化学聚合介质得到的聚吡咯^[44],无论从粗糙度指数、电容量还是电导率来看,都明显优于以水或乙腈为介质得到的聚吡咯。

普通的离子液体虽然有很高的电导率,但是由于对目标离子没有选择性,并不能单独作为电解液来使用。因此有人设计了可聚合的离子液体^[45],得到的聚离子液体电解液可以对目标离子的输送具有很高的选择性,同时还可以产生载电离子。不过电导率有所下降,这点可以通过添加锂盐和设计更“柔软”的离子液体得到改善。

另外,新型的聚合物-离子液体电解液材料^[46~48]既继承了聚合物电解液优良的机械性能,同时又包括离子液体的优良的性能,目前已经在聚合物电解液家族中脱颖而出。传统的凝胶电解液虽然具有很好的流动性,但是由于使用的是高流动性的分子溶剂如二甲基乙酰胺等,存在溶剂挥发的缺点,而聚合物-离子液体凝胶电解液因为离子液体的非挥发性可以很好地克服这一缺点。虽然这类聚合物-离子液体的电导率($\sigma \approx 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)低于相应离子液体的电导率,但是仍高于传统的聚合物电解液($\sigma \approx 10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$),因此前景看好。

8 离子液体在聚合反应中的其它应用

除了作为反应介质和催化剂外,因为 IL 具有很好的低挥发性以及高、低温稳定性,还可用作聚合物的增塑剂。Scott 发现^[49],用 $[\text{bmim}]\text{PF}_6$ 增塑 PMMA 时,克服了传统增塑剂加入量不能太多和易流失的缺点,增塑剂用量可达到 50%,从而可在更宽的范围内调节聚合物的玻璃化温度和力学性质,同时可长期保持聚合物的柔性,不会发生因增塑剂流失而变脆的结果。因此,在某些场合,可充分利用离子液体的增塑作用,不必脱除聚合物中残留的少量离子液体。

9 小结与展望

离子液体作为非挥发性的高极性溶剂,是挥发性有机溶剂的潜在替代品,在绿色化学反应和过程中具有良好的应用前景。充分利用离子液体独特的非挥发性、溶解性、化学惰性、强极性和催化性能,近年来研究者成功地将其应用于各种聚合过程,特别是在催化剂的回收利用、更好地控制聚合反应及聚合产物结构、酶催化聚合、电化学聚合以及直接作为高效的聚合催化剂等方面取得了重要进展。然而由于聚合物本身的不挥发性,使得离子液体在均相聚合反应中应用时,往往须用到有机溶剂来分离回收聚合物,部分失去其作为绿色溶剂的优越性。因此,要充分利用离子液体的最大的优点-非挥发性,应着重研究离子液体中的非均相聚合,这是当前研究中存在的不足之处。此外,虽然之前认为离子液体对人体无毒害,但是近期有研究^[50]表明离子液体可能因为亲脂性增强不易从体内清除,且随阳离子烷基链增长而毒性增强。因此,除了继续深入在催化剂回收方面的研究外,今后的研究应着重在以下几个方面开展:(1)离子液体中的非均相聚合;(2)离子液体直接催化聚合的进一步探索和拓展,以及催化机理的深入研究;(3)新的功能性离子液体(如手性离子液体和可聚合离子液体)的设计与合成及其在聚合反应中的应用;(4)离子液体在特殊聚合技术中的应用,如在微波聚合中的应用;(5)收集并研究离子液体的毒理学数

据,确定其危险性,研发更“绿色”的离子液体。

限制离子液体应用的另一个因素是目前其价格较高,随着离子液体的工业化生产和成本降低,以离子液体代替挥发性有机溶剂的聚合技术的研究与开发将得到更大的发展。对离子液体其他潜在性质的广泛研究也可能会给聚合技术带来新的机遇。因此,离子液体在今后的聚合物制造中将有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] Huddleston J G, Visser A E, Reichert W M, et al. *Green Chem.*, 2001, 3; 156~164.
- [2] Dzyuba S V, Bartsch R A. *Tetrahedron Lett.*, 2002, 43; 4657~4659.
- [3] Bonhote P, Dias A P, Papageorgiou N, et al. *Inorg Chem.*, 1996, 35(5); 1168~1178.
- [4] Welton T. *Chem Rev.*, 1999, 99; 2071~2083.
- [5] Seddon K R, Stark A, Torres M. *Pure Appl Chem.*, 2000, 72(12); 2275~2287.
- [6] 石家华,孙逊,杨春和,等. *化学通报*, 2002; 243~250.
- [7] 赵东滨,寇元. *大学化学*, 2002, 17(1); 42~50.
- [8] Blanchard L A, Brennecke J F. *Ind Eng Chem Res.*, 2001, 40; 287~292.
- [9] Bonhote P, et al. *Inorg Chem.*, 1996, 35; 1168~1178.
- [10] Hong K, Zhang H, Mays J M, et al. *Chem commun.*, 2002; 1368~1369.
- [11] Harrison S, Mackenzie S R, Haddleton D M. *Polymer Preprints.*, 2002, 43(2); 883~884.
- [12] Harrison S, Mackenzie S R, Haddleton D M. *Macromolecules.*, 2003, 36; 5072~5075.
- [13] Harrison S, Mackenzie S R, Haddleton D M. *Chem. Commun.*, 2002; 2850~2851.
- [14] Zhang H W, Hong K, Mays J W. *Macromolecules.*, 2002, 35; 5738~5741.
- [15] Carmichael A J, Haddleton D M, Bon S A F, Seddon K R. *Chem Commun.*, 2000; 1237~1238.
- [16] Zhao Y L, Zhang J M, et al. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem.*, 2002, 40; 3360~3366.
- [17] Sarbu T, Matyjaszewski K. *Macromol Chem Phys.*, 2001, 202; 3379~3391.
- [18] Wang J S, Matyjaszewski K. *Macromolecules.*, 1995, 28; 7572.
- [19] Ma H Y, Wang X H, Chen X F, et al. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem.*, 2003, 41; 143~151.
- [20] Perrier S, Davis T P, Carmichael A J, et al. *Eur Polym J.*, 2003, 39; 417~422.
- [21] Ryan J, Aldabbagh F, Zetterlund P B, et al. *Macromol Rapid Commun.*, 2004, 25; 930~934.
- [22] Csihony S, Fischmeister C, Bruneau C, et al. *New J Chem.*, 2002, 26; 1667~1670.
- [23] Biedron T, Bednarek M, Kubisa P. *Macromol Rapid Commun.*, 2004, 25; 878~881.
- [24] Kadokawa J, Iwasaki Y, Tagaya H. *Macromol Rapid Commun.*, 2002, 23(13); 757~760.
- [25] Nyce G. W, Glaser T, Connor E F, et al. *J Am Chem Soc.*, 2003, 125(10); 3046~3056.
- [26] Vygodskii Y S, Lonzinskaya E, Shaplov A S. *Macromol Rapid Commun.*, 2002, 23(12); 678~680.
- [27] Nara S J, Harhani J R, Salunkhe M M, et al. *Tetrahedron Lett.*, 2003, 44; 1371~1373.
- [28] Stenzel O, Brüll R, Wahner U M, et al. *J Mol Cat, A: Chem.*, 2003, 192; 217~222.
- [29] Equistar Chemicals. WO, 0181436, 2001-1-11.
- [30] Vince Murphy, Cupertino C A. USP, 0010291, 2002-1-24.
- [31] Carlin R T, Osteryoung R A, Wilkes J S, et al. *Inorg Chem.*, 1990, 29; 3003~3009.
- [32] Carlin R T, Osteryoung R A. *J Mol Cat.*, 1990, 63; 125~129.
- [33] Ma M, Johnson K E. *J Am Chem Soc.*, 1995, 117; 1508~1513.
- [34] Ittel S D, Johnson L K, Brookhart M. *Chem Rev.*, 2000, 100; 1169~1204.
- [35] Britovsek G J P, Gibson V C, Wass D F. *Angew Chem Int Ed Engl.*, 1999, 38; 428~447.
- [36] Chauvin Y, Olivier H, Wyrvalski C N, et al. *J Catal.*, 1997, 165; 275~278.
- [37] Pinheiro M F, Mauler S, Souza R F de. *Macromol Rapid Commun.*, 2001, 22; 425~428.
- [38] Hardacre C, Holbrey J D, Katdare S P, et al. *Green Chem.*, 2002, 4; 143~146.
- [39] Mastrorilli P, Nobile C F, Gallo V, et al. *J Mol Cata A: Chem.*, 2002, 184; 73~78.
- [40] Arnautov S A. *Synthetic Metals.*, 1997, 84; 295~296.
- [41] Pick P G, Osteryoung R A. *J Electrochem Soc.*, 1985, 195; 271~288.
- [42] Janiszewska L, Osteryoung R A. *J Electrochem Soc.*, 1987, 134; 2787~2794.
- [43] Arnautov S A. *Synthetic Chem.*, 1997, 84; 295~296.

- [37] Sadtler V M. in: Magadassi S, Touitou E (Eds.), Novel Cosmeric Delivery System. Chapter 10, Dekker, New York, 1998, 195~219.
- [38] Vierling P, Santaella C, Griener J. J Fluorine Chem, 2001, 107, 337~354.
- [39] Weiss D J, Bonneau L, Liggitt D. Mol Therapy, 2001, 3, 734~744.
- [40] Elber t R, Folda T, Ringsdorf H. J Am Chem Soc, 1984, 106, 7687~7692.
- [41] McCreath G E, Chase H A, Lowe C R. J Chromatography, A1994, 659, 275~287.
- [42] Menchen F, Johnson B, Winnick M A, et al. Electrophoresis, 1996, 17, 1451~1459.

Progress in Studies of Potential Biomedical Applications of Fluorocarbon Colloids

YANG Ting-ting, PENG Hui, CHENG Shi-yuan*

(School of Chemistry and Material Science, Hubei University, Wuhan 430062, China)

Abstract: The potential biomedical applications of fluorocarbon colloids have been developed to serve as diverse auxiliary agents for oxygen-needing treatments from blood substitutes. Further potential applications for fluorocarbon emulsion include use as treatment of myocardial and pulmonary diseases, potential of radio and chemotherapy and preservation of organs destined for transplantations. These fluorocarbon colloids also have potential for contrast agents of ultrasound imaging and the delivery of drugs and other bioactive materials.

Key words: Perfluorocarbons (PFCs); Blood substitutes; O₂ carrier; Contrast agents; Drug delivery

(上接第 16 页)

- [44] Sekiguchi K, Atohe M, Fuchigami T. J Electro Chem, 2003, 557, 1~7.
- [45] Yoshizawa M, Ogihara W, Ohno H. Polym Adv Technol, 2002, 13, 589~594.
- [46] Tiyaiboonthaiya C, MacFarlane D R, Sun J, et al. Macromol Chem Phys, 2002, 203, 1906~1911.
- [47] Snedden P, Cooper A I, Scott K, et al. Macromolecules, 2003, 36, 4549~4556.
- [48] Noda A, Watanabe M. Electrochimica Acta, 2000, 45, 1265~1270.
- [49] Scott M P, Brazel C S, Benton M G, et al. Chem Comm, 2002, 1370~1371.
- [50] Swatloski R P, Holbrey J D, Memon S B, Caldwell G A, et al. Chem Commun, 2004, 668~669.

Advances in Polymerization Using Ionic Liquid as Reaction Media

ZHANG Hai-ying, WU Lin-bo, ZHAO Ying, LI Bo-Geng

(State Key Laboratory of Chemical Engineering (Polymer Reaction engineering Branch) at Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Ionic liquids (ILs) are non-volatile, non-flammable and easy-to-recycle organic salts and therefore are viewed as potential replacements of volatile organic compounds (VOCs) and used as green solvents and efficient reaction media to reduce/eliminate environmental problems in chemistry and process industries. In recent years, ILs have been successful used in polymerization reactions not only to diminish the problems resulted from VOCs but also to recycle catalysts and purify polymeric products, to more efficiently control polymerization process and the structure and properties of resultant polymers, and even to directly catalyze polymerizations. This article reviews recent advances in polymerization conducted in ionic liquid media.

Key words: Ionic liquids (ILs); Polymerization; Volatile organic compounds (VOCs); Green solvents; Catalysts