

室温离子液体在聚合反应中的应用

王媛媛, 孙 辉, 戴立益*

(华东师范大学化学系, 上海 200062)

摘要: 室温离子液体作为一种环境友好的“绿色溶剂”, 具有很多独特的物理化学性能, 可以应用于自由基聚合、阳离子聚合、配位聚合、电化学聚合等反应体系。本文介绍了室温离子液体在上述反应中的应用。

关键词: 室温离子液体; 聚合反应; 溶剂

引 言

20 世纪 90 年代后期兴起的绿色化学, 是从源头清除污染的一项措施, 它为解决化学工业对环境的污染、实现经济和社会可持续发展提供了有效的手段。目前, 绿色化学已成为当前化学研究的热点和前沿, 而且是 21 世纪化学发展的重要方向之一。绿色化学又称环境无害化学 (Environmentally Benign Chemistry)、环境友好化学 (Environmentally Friendly Chemistry)、清洁化学 (Clean Chemistry)。随着绿色化学受到全世界工业和学术界的日益关注, 人们把传统的溶剂列入危害最大的化学物质之一, 原因在于传统的溶剂具有很强的挥发性, 难以保存, 它们的使用量非常大, 寻找无公害的新型溶剂长期以来只是一种理想。室温离子液体由于具有其它液体无法比拟的性质而最有可能使这种理想成为现实。

早在 1914 年, Walden^[1] 就用乙胺与浓硝酸混合得到了乙基硝酸铵 $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$ ($m.p. 12^\circ\text{C}$) 离子液体, 此后离子液体发展较为缓慢。直到 1992 年, Wiles 等^[2] 合成了低熔点、抗水解、热稳定性强的 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 $[\text{emim}][\text{BF}_4]$ 离子液体后, 离子液体的研究才得到迅速发展。随后在有机合成^[3~12]、电化学^[13~16]、分离技术^[17~19] 等领域得到了广泛应用。本文主要介绍室温离子液体在聚合反应中应用的研究进展。

1 室温离子液体的特性与制备

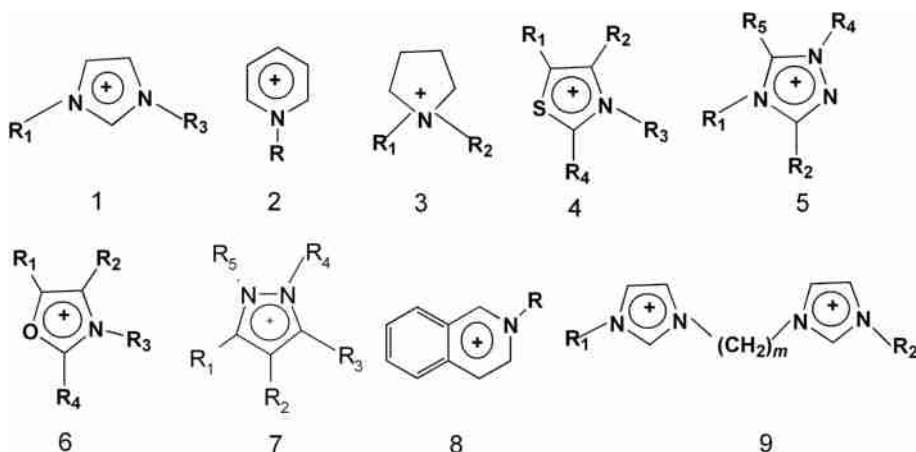
离子液体^[20~22] (Ionic Liquids) 是指完全由离子构成, 在室温及相邻温度下呈液态的物质, 又称为室温离子液体 (Room Temperature Ionic Liquids)。室温离子液体之所以被称为“绿色溶剂”, 是因为与传统的有机溶剂相比, 离子液体有一系列突出的优点: (1) 几乎无蒸气压、不挥发、不燃、不爆炸, 因此, 可彻底消除因挥发而产生的环境污染问题; (2) 熔点低, 呈液态的温度范围广, 较好的化学和热稳定性, 通常在高达 300°C 时不分解; (3) 能溶解大量的有机物和无机物, 更重要的是通过改变阴阳离子的不同组成, 可调节其对物质的溶解度和其它性质 (如酸碱性和配位能力), 因此, 被称为“可设计性溶剂”; (4) 通常由弱配位的离子组成, 具有高极性潜力和非配位能力, 因此可溶解过渡金属配合物, 而又不与之发生配合作用; (5) 含 Lewis 酸 (如 AlCl_3) 的离子液体, 在一定的条件下表现出 Lewis、Brønsted、Franklin 酸甚至超强酸的酸性, 因此, 此类离子液体在作为反应介质的同时还兼有催化剂的作用^[5, 6]; (6) 后处理简单, 可循环使用; (7) 制备简单, 价格相对便宜。

作为一种新型的无机、有机复合型功能材料, 传统的离子液体一般包括有机阳离子和无机阴离子两

基金项目: 教育部科技项目 (重点 105075);

作者简介: 王媛媛 (1982-), 女, 博士研究生, 主要从事绿色合成与离子液体化学研究;

* 通讯联系人, E-mail: lydai@chem.ecnu.edu.cn



大部分, 阴阳离子的不断开发和多种配伍, 使新的离子液体不断出现, 体系逐渐壮大。目前报道的阳离子包括下面几类(见上图): (1) 咪唑类 **1**; (2) 吡啶类 **2**; (3) 吡咯类 **3**; (4) 其它杂环阳离子 **4**、**5**、**6**、**7**、**8**; (5) 聚阳离子 **9**; (6) 铵盐类; (7) 磷盐类; (8) 锂盐类; (9) 硫盐类。阴离子的种类很多, 除了常见的卤素离子之外, 还有 Lewis 酸类: AlCl_4^- , InCl_4^- , ZnCl_3^- , FeCl_3^- 等; 含 F 的阴离子: BF_4^- , PF_6^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, CF_3COO^- , CF_3SO_3^- 等; 硼烷及硼盐类: $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$, $\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_6^-$, $\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Br}_6^-$ 等; 羰基化合物: $\text{Co}(\text{CO})_4^-$, $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$, $[\text{HfE}(\text{Co})_4]^-$; 其它阴离子: $\text{N}(\text{CN})_2^-$, $[\text{SeO}_2(\text{OR}')(\text{R}')^-]$ ($\text{R}' = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CF}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) 等。

合成离子液体一般有两种方法^[2,3]:一步合成法和两步合成法。一步合成法是通过酸碱中和反应或者季铵化反应一步(step 1)合成得到,如合成 1-丁基-3-甲基咪唑盐[emim]CF₃SO₃, [bmim]Cl 等。该方法操作简单,没有副产物,产品很容易纯化。如果一步合成法难以得到目标离子液体,就必须使用两步合成法。先通过季铵化反应得到含目标阳离子的卤盐([阳离子]X 型离子液体),然后用目标阴离子 Y 置换出 X 离子得到需要的离子液体。图 1 为两步法合成含烷基铵阳离子的离子液体的路线。

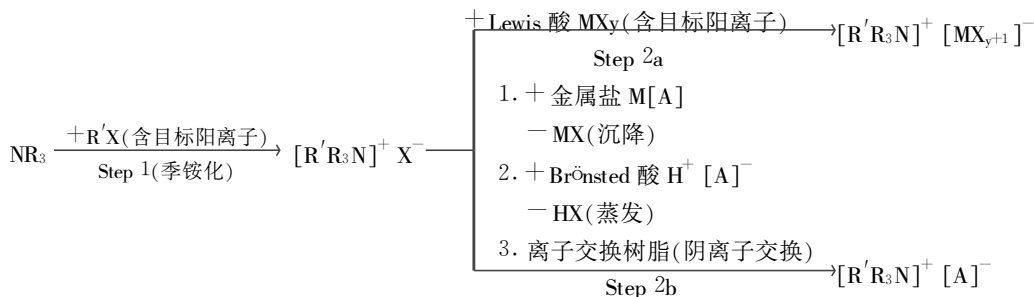


图 1 离子液体的合成路线

Figure 1 Route of synthesis of ionic liquids

2 室温离子液体在聚合反应中的应用

早期,作为聚合反应溶剂的离子液体大部分是含有 AlCl_4^- 的氯铝酸离子液体,主要应用于 Ziegler-Natta 催化聚合和过渡金属 Ni 或 Pd 复合物催化的 α -烯烃低聚反应。例如,在离子液体 $[\text{emim}][\text{AlCl}_4]$ (1-乙基-3-甲基咪唑氯铝酸盐)中,以 Cp_2TiCl_2 为催化剂, $\text{AlCl}_3\text{-XR}$ ($R=\text{Me}, \text{Et}$) 为共催化剂,实现了 Ziegler-Natta 催化的乙烯聚合反应^[24]。Dupont 等^[25]在 $[\text{bmim}]$ (1-丁基-3-甲基咪唑阳离子)型离子液体中,以 Pd (II) 为催化剂,实现了 1,3-丁二烯选择性二聚反应,这是一个典型的两相催化反应,选择性为 100%,产物分离简便。近年来,随着对离子液体物理、化学性质研究的不断深入,它在聚合反应中的应用研究得到了空前的发展,取得了许多优异的成果。本文就近些年来室温离子液体中聚合反应的研究报道,按以下反应类型作一概述。

2.1 室温离子液体中的自由基聚合反应

近几年,对室温离子液体中的自由基聚合反应的研究十分引人注意,很多研究者在这方面做了大量

的工作。马洪洋等^[26]近来报道了烯类单体在室温离子液体中自由基聚合反应的研究情况。Harrison 等^[27, 28]采用脉冲激光聚合技术(Pulsed Laser Polymerization Technique),深入地研究了在 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([bmim][PF₆])离子液体中甲基丙烯酸甲酯(MMA)中链增长速率常数(k_p)和链终止速率常数(k_t)与离子液体浓度的关系。结果表明, k_p 随离子液体浓度的增大而增大,而 k_t 随离子液体浓度的增大而减小。Hong 等^[29]对比了 MMA 在[bmim][PF₆]和苯中的自由基聚合反应,结果发现,MMA 在离子液体中的聚合反应速度更快(约为在苯中的 10 倍),得到的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的分子量更大,这与 Harrison 的研究结果是一致的。主要原因可能是随着[bmim][PF₆]浓度的增大,溶液的极性逐渐增强,使反应体系在聚合过程中一直保持均相,因而聚合反应速率比较快。

普通自由基聚合反应一般不能用来合成嵌段共聚物,但是采用离子液体作溶剂则可以合成嵌段共聚物。Zhang 等^[30, 31]报道了苯乙烯(St)和 MMA 在[bmim][PF₆]中聚合得到分子量 M_w 在 $2 \times 10^5 \sim 8 \times 10^5$ 的 PSt-*b*-PMMA 嵌段共聚物。与普通自由基聚合相比,离子液体中的自由基聚合反应有两个特点:(1)离子液体的粘度较大,随着聚合物的析出,增长链自由基通过扩散会聚而发生碰撞的几率较小,因而寿命延长;(2)聚苯乙烯(PSt)在离子液体中的溶解度很小,而 PMMA 在离子液体中的溶解度很大。先加入 St,合成 PSt,聚合到一定程度减压将未反应的 St 抽出,再加入 MMA。由于 MMA 是完全溶解在离子液体中的,所以聚合反应可以继续继续进行。

离子液体不但可以应用于普通自由基聚合反应,其在活性自由基聚合反应中的研究也取得了一定的成果。目前,对活性自由基聚合反应研究最多的是原子转移自由基聚合(ATRP)和反向 ATRP 聚合反应。ATRP 反应^[32]是由有机卤化物(引发剂)、过渡金属低价态盐(催化剂)及含氮多齿配体构成引发体系,反应机理如图 2 所示。

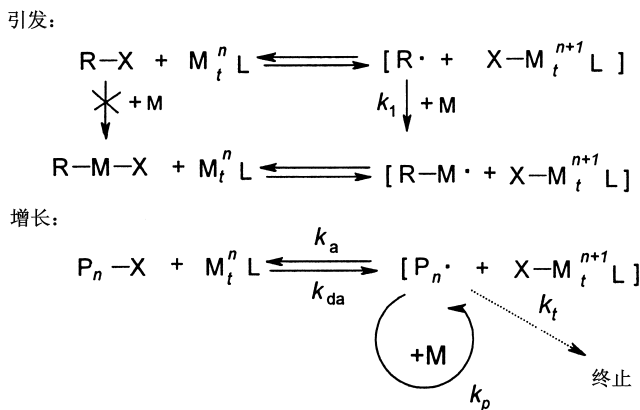


图 2 原子转移自由基聚合反应机理

Figure 2 The mechanism of atom transfer radical polymerization(ATRP)

从上述的反应机理可以看出,反应体系中过渡金属化合物的含量对控制聚合反应起着决定性的作用。普通有机溶剂溶解过渡金属化合物的能力弱,在其中进行的 ATRP 反应一般都是非均相反应。为了达到有效控制聚合反应的目的,往往需要加入大量的金属催化剂,这一方面增加了反应成本,另一方面又不可避免地造成残留金属离子对聚合物的污染。Camichael 研究小组^[33]开展了 MMA 在[bmim][PF₆]中进行 ATRP 反应的尝试(如图 3 所示)。发现该聚合反应在低温条件下即可获得非常快的反应速度,且得到分子量分布比较窄的聚合物($M_w/M_n=1.30 \sim 1.40$)。由于[bmim][PF₆]与甲苯不相溶,反应完成后可用甲苯将聚合物从反应混合物中萃取出来,而绝大多数金属离子仍留在离子液体中,不会污染聚合物。

Biedron 等^[34]报道了一系列丙烯酸酯单体在[bmim][PF₆]中的 ATRP 聚合反应,Sarbu 等^[35, 36]系统地研究了 MMA 在[emim]⁺系列离子液体中的 ATRP 聚合反应。结果发现,与有机溶剂中的 ATRP 聚合反应相比,离子液体中的 ATRP 聚合反应速度快,反应温度温和,离子液体易分离,可回收循环使用。

习复等^[37]以含溴端基、不同代数的树枝状分子 Dendritic polyacrylether 2-bromoisobutyrate 为引发剂,用 ATRP 方法合成了 N-己基马来酰亚胺与苯乙烯共聚物,如图 4 所示。该反应的引发效率很高(99%),反

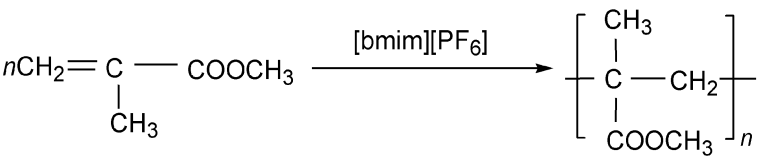


图 3 MMA 在 [bmim][PF₆] 中的 ATRP 反应

Figure 3 ATRP of MMA in ionic liquid [bmim][PF₆]

应温度低(30℃), 所得聚合物的分子量分布较窄($M_w/M_n=1.18\sim1.36$), 受催化剂的污染较少。与在普通有机溶剂如苯甲醚中进行的反应相比, 在较大的投料比范围内, 在离子液体中更易形成 *N*-己基马来酰亚胺和苯乙烯的交替共聚物。

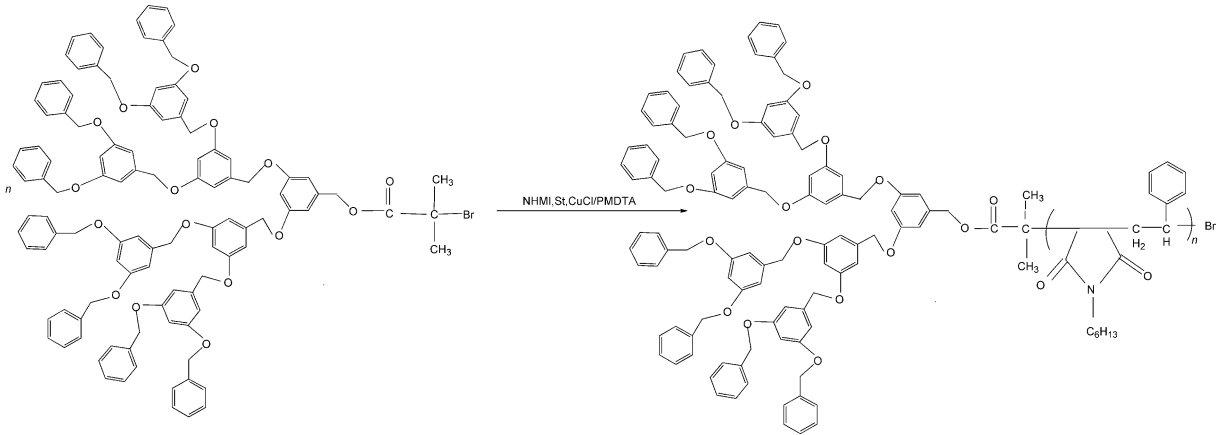


图 4 *N*-己基马来酰亚胺与苯乙烯的 ATRP 共聚反应

Figure 4 Copolymerization of *N*-hexylmaleimide and styrene by ATRP

反向 ATRP^[38] 与 ATRP 一样, 也是借助过渡金属催化剂调控的氧化还原反应降低反应体系中增长链自由基的浓度, 实现对聚合反应的控制。在反向 ATRP 中, 用 AIBN(偶氮二异丁腈)、BPO(过氧化二苯甲酰)等普通自由基聚合引发剂代替烷基卤化物, 用过渡金属高价盐代替低价盐, 有效地解决了普通 ATRP 中引发剂的毒性和催化剂的易氧化性问题。

周其凤等^[39] 研究了 MMA 在 [bmim][PF₆] 中的反向 ATRP 反应, 采用的引发体系是 AIBN/CuCl₂/bipy(联吡啶), 如图 5 所示。[bmim][PF₆] 对金属化合物有良好的溶解性, 可形成均相反向 ATRP 聚合体系, 只需加入少量催化剂([AIBN]/[CuCl₂]=8/1)即可有效调控聚合反应, 从而减少了金属离子对聚合物的污染。从反应混合物中分离聚合物后, 仅需经过简单处理, 离子液体即可回收并重复使用。再向回收的离子液体中加入 MMA 和 AIBN, 反应又可以同样的方式进行。

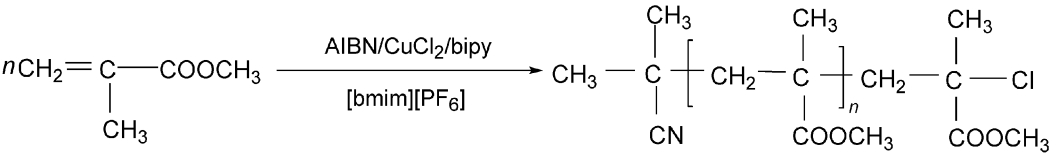


图 5 MMA 在 [bmim][PF₆] 中的反向 ATRP 反应

Figure 5 Reverse ATRP of MMA in [bmim][PF₆] with AIBN/CuCl₂/bipy as the initiating system

2.2 室温离子液体中的离子聚合反应

对空气、水均稳定的离子液体的成功合成激发了科学家以离子液体作为聚合反应溶剂的研究兴趣。从理论上讲, 离子液体的高极性对离子聚合反应更有利, 然而实际上离子液体中的自由基聚合研究开展的比较多, 而在离子聚合中应用鲜有报道。

Vijayaraghavan 等^[40] 以一种新型的 Brønsted 酸——双草酸根硼酸(HBOB)为引发剂, 研究了苯乙烯在 DCM 和离子液体[P1₄][Tf₂N](*N*-甲基-*N*-丁基吡咯三氟甲基磺酰胺酸盐)中的阳离子聚合(如图 6 所示)。

结果发现, 与传统的有机溶剂 DCM 相比, 在 $[P_{14}][Tf_2N]$ 中的聚合得到的聚合物分子量较小, 分子量分布较窄。离子液体和引发剂的混合物可以回收利用。

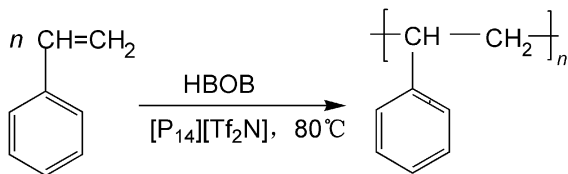


图 6 苯乙烯在 $[P_{14}][Tf_2N]$ 中的阳离子聚合反应

Figure 6 Cationic polymerization of styrene in $[P_{14}][Tf_2N]$

2.3 室温离子液体中的缩聚和聚加成反应

到目前为止, 有关离子液体中缩聚和聚加成反应的报道相对较少。Vygodskii 等^[41]发现在以 $[R_1R_2im]$ (1 和 3 位上有取代基的咪唑阳离子) 为阳离子的离子液体中, 无需外加催化剂, 肼和四羧酸双酐加聚可以生成聚酰亚胺, 肼和二酰基氯缩聚可以生成聚酰胺 (如图 7 所示), 得到的聚合物分子量却非常高。

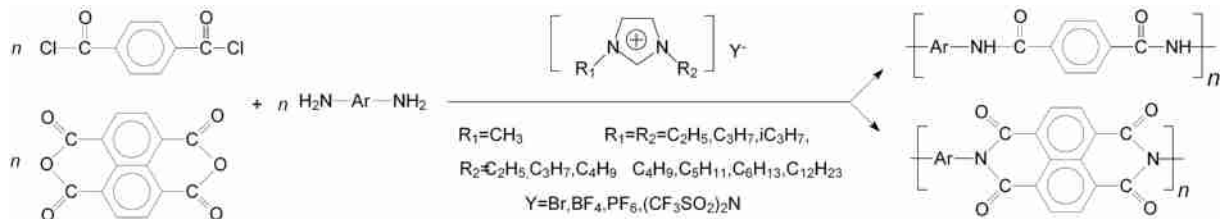


图 7 离子液体中的缩聚反应

Figure 7 Polycondensation in ionic liquids

2.4 室温离子液体中的配位聚合反应

Pinheiro 等^[42]研究了在比较温和的条件下 (1050 mbar, $-10^{\circ}C \sim 10^{\circ}C$), 以二亚胺镍作催化剂, 乙烯在 $[bmim][AlCl_4]$ 中的聚合。Mastrorilli 等^[43]以 $Rh(I)$ 作催化剂, 三乙胺作助催化剂, 分别研究了苯基乙炔在 $[bmim][BF_4]$ 和 $[bupy][BF_4]$ (N -丁基吡啶四氟硼酸盐) 中的聚合 (如图 8 所示)。结果表明, 在两种离子液体中的聚合反应产率都非常高, 得到的聚合物分子量达到 55,000~200,000, 催化剂可以回收利用, 且活性无明显降低。

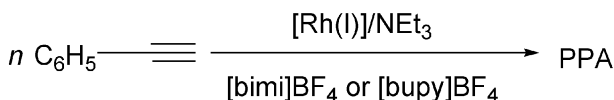


图 8 苯基乙炔在离子液体中的配位聚合反应

Figure 8 Coordination polymerization of phenyl-acetylene in ionic liquids

2.5 室温离子液体中的酶聚合反应

早期, 对离子液体中酶催化聚合反应的研究, 主要集中在研究合成低分子量的酯和氨基化合物时酶的活性^[44]。脂肪酶 CA (Candida Antarctica) 在离子液体中能催化多种转换反应 (如图 9 所示), 如酯基转换反应和氨解反应等。酶在离子液体中相当稳定, 反应速率可与在传统的有机溶剂中相比, 甚至更高。

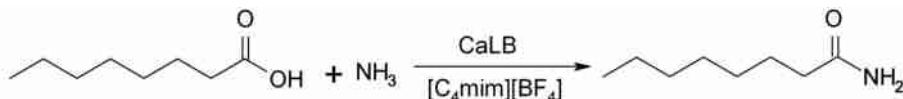


图 9 脂肪酶在离子液体中的催化反应

Figure 9 Lipase-catalyzed reaction in ionic liquid

日本的 Uyama 等^[45]研究了在 $[bmim][BF_4]$ 和 $[bmim][PF_6]$ 中, 脂肪酶 CA 催化的 ϵ -己内酯的聚合和脂肪族二酯、1,4-丁二醇的缩聚。研究发现, 得到的聚合物分子量较低, 分子量分布范围较窄, 离子液体可以循环利用。

2.6 室温离子液体中的电化学聚合反应

离子液体在电化学聚合反应中的研究开展的比较早,1978年,Osteryoung等^[46]就通过电化学方法实现了在bupy/ AlCl_3 离子液体中苯聚合为聚对苯(PPP)膜的反应。后来,Arnautov^[47]尝试用bupy/ $\text{AlCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 离子液体代替传统的氯铝酸盐离子液体实现了聚对苯的电化学合成。最近,Zein等^[48]采用对空气和水均稳定的 $[\text{Hmim}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (1-己基-3-甲基咪唑三氟甲基磺酸盐)和 $[\text{P}_{14}][\text{TF}_2\text{N}]$ 离子液体为电解质,深入地研究了PPP膜的合成。研究发现,与过去采用的18mol/L的硫酸和液态 SO_2 溶剂相比,离子液体无毒、无臭、无腐蚀性,得到的PPP膜电化学活性很好,且聚合速率较快。

Sekiguchi等^[49]研究了吡咯在 $[\text{emim}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ 离子液体中的电化学聚合。结果发现,以 $[\text{emim}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ 为介质,可以很好地控制在阳极表面生成的聚吡咯膜的形态结构,提高聚合速率、电导率。Pringle等^[50]也报道了吡咯在 $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ 、 $[\text{emim}][\text{TF}_2\text{N}]$ 和 $[\text{bmpy}][\text{TF}_2\text{N}]$ 离子液体中的电化学聚合,发现离子液体不仅作为电解质,而且还作为聚吡咯的生长自由基,这就大大改善了聚吡咯膜的形态结构,提高了电化学活性。

最近,石家华等^[51]对聚噻吩在离子液体中的电化学合成做了报道,离子液体 $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ 既作为溶剂又作为支持电解质,得到的聚噻吩膜具有良好的稳定性和充放电能力。

3 结束语

室温离子液体作为一种新型的溶剂,具有不挥发、蒸汽压为零、液态范围宽、优良的溶解性能、较高的热稳定性、不燃、不爆炸等优良特性。在倡导绿色化学的今天,室温离子液体已经成为了化学工作者的研究热点。近年来,室温离子液体中的聚合反应已经有了许多成功应用的例子。与传统的易挥发性有机溶剂相比,离子液体在提高反应的速率和选择性以及催化剂的循环利用等方面均显示出明显的优势,但要大规模地取代传统有机溶剂乃至工业化尚有一定距离。还需指出的是,目前,有关离子液体及其应用的化学基础如物性-结构关联程度的研究相对较少,随着离子液体材料应用研究不断深入,限制离子液体应用技术发展的因素也逐渐暴露出来,与其相关的基础理论研究滞后,实际应用所需解决的科学问题尚未得到充分的认识。例如,与离子液体材料价格相匹配的制备技术,与化工工程相关的热力学参数,适用于生态环境保护的毒性与残留降解性质等。离子液体在聚合反应中的研究、应用虽然展现出诱人的前景,但是由于研究的时间比较短,而聚合反应种类繁多,在该领域的研究工作刚刚起步,还有大量有价值的研究工作等待着人们去做。因此,开展有关室温离子液体的研究,特别是室温离子液体在聚合反应方面的应用,有助于丰富离子液体化学的内容,取得具有创新意义的成果。

参考文献:

- [1] Walden P. Acad Imper Sci, 1914, 1800.
- [2] Wilkes J S, Iaworotkom J. Chem Commun, 1992, 965.
- [3] 杜大明, 陈晓, 花文廷. 有机化学, 2003, 23(4): 331.
- [4] 阎立峰, 朱清时. 化学通报, 2001, 11: 673.
- [5] 张田林, 缪晓亮. 石油化工高等学校学报, 2004, 17(2): 43.
- [6] 寇元, 杨雅立. 石油化工, 2004, 33(4): 297.
- [7] Dyson P J, Ellis D J, Welton T, et al. Chem Commun, 1999, 25.
- [8] Song C E, Roh E J. Chem Commun, 2000, 837.
- [9] Lee C W. Tetrahedron Lett, 1999, 40: 2461.
- [10] Zim D, Souza R F, Dupont J, et al. Tetrahedron Lett, 1998, 39: 7071.
- [11] Hermann W A, Bohm V P W. J Organomet Chem, 1999, 572: 141.
- [12] Bohm V P W, Hermann W A. Chem Eur J, 2000, 6: 1017.
- [13] 刘卉, 陶国宏, 邵元华. 化学通报, 2004, 11: 795.
- [14] Mc Ewen A B, Ngo H L, Goldman J L, et al. J Electrochem Soc, 1999, 146(5): 1687.
- [15] Ito Y, Nohira T. Electrochim Acta, 2000, 45: 2611.

- [16] Wadhawan J D, Schroder U, Dupont J, et al. *J Electroanal Chem*, 2000, 493,75
- [17] Huddleston J G, Willauer H D, Rogers R D, et al. *Chem Commun*, 1998, 1765.
- [18] Blanchard L A, Hancu D, Beckman E J, et al. *Nature*, 1999, 399,28.
- [19] Fadeev A G, Meagher M M. *Chem Commun*, 2001, 295.
- [20] Welton T. *Chem Rev*, 1999, 99, 2071.
- [21] Seddon K R. *Tech Biotechnol*, 1997, 68,351.
- [22] Zhao D-B, Wu M, Kou Y, et al. *Catalysis Today*, 2002, 2654,1.
- [23] Bonhote P, Dias A P, Papageorgiou N, et al. *Inorg Chem*, 1996, 35,1168.
- [24] Ma M, Johnson K E. *J Am Chem Soc*, 1995, 117,1508.
- [25] Silva S M, Suarez P A Z, Dupont J, et al. *Polym Bull*, 1998, 40,401.
- [26] 马洪洋, 宛新华, 陈小芳. *化学通报*, 2004, 6, 397.
- [27] Harrison S, Mackenzie S R, Haddleton D M. *Chem Commun*, 2002, 23,2850.
- [28] Harrison S, Mackenzie S R, Haddleton D M. *Polym Prep*, 2002, 43,883.
- [29] Hong K L, Zhang H W, Mays J M, et al. *Chem Commun*, 2002, 13,1368.
- [30] Zhang H W, Hong K L, Mays J M. *Polym Prep*, 2001, 42,583.
- [31] Zhang H W, Hong K L, Mays J M. *Macromolecules*, 2002, 35,5738.
- [32] Wang J S, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*, 1995, 117,5614.
- [33] Carmichael A J, Haddleton D M, Bon S A F, et al. *Chem Commun*, 2000, 14,1237.
- [34] Biedron T, Kubisa P. *Macromol Rapid Commun*, 2001, 22,1237.
- [35] Sarbu T, Matyjaszew K. *Polym Prep*, 2002, 43,211.
- [36] Sarbu T, Matyjaszew K. *Macromol Chem Phys*, 2001, 202,3379.
- [37] Zhao Y L, Zhang J M, Jiang J, et al. *J Polym Sci Polym Chem*, 2002, 40,3360.
- [38] Wang J S, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1995, 28,7572.
- [39] Ma H Y, Wan X H, Chenetal X F. *J Polym Sci, Polym Chem*, 2003, 40,143.
- [40] Vijayaraghavan R, MacFarlane D R. *Chem Commun*, 2004, 700.
- [41] Vygodskii Y S, Lozinskaya EI, Shaplov A S. *Macromol Rapid Commun*, 2002, 23,676.
- [42] Pinheiro M F, Wiles J S. *J Mol Catal*, 1990, 63,125.
- [43] Mastrorilli P, Nobile C F, Galb V, Suranna G P, Farinola G. *J Mol Catal A: Chem*, 2002, 184,73.
- [44] Lau R M, Van Rantwijk F, Seddon K R, Sheldon R O. *Org Lett*, 2000, 2,4189.
- [45] Uyama H, Takamoto T, Kobayashi S. *Polym J*, 2002, 24,94.
- [46] Gale R J, Osteryoung R A. *Inorg Chem*, 1978, 19,2728.
- [47] Arnautov S A. *Synthetic Metals*, 1997, 84,295~296.
- [48] Zein El Abedin S, Borissenko N, Endres F. *Electrochem Commun*, 2004, 6,422.
- [49] Sekiguchi K, Atohe M, Fuchigami T. *Electrochem Commun*, 2002, 4,881.
- [50] Jennifer M, Pringle, John E, MacFarlane R, et al. *Polymer*, 2004, 45,1447.
- [51] 石家华, 杨春和, 高青雨. *化学物理学报*, 2004, 4(17),503.

Application of Room Temperature Ionic Liquids in Polymerization

WANG Yuan-yuan, SUN Hui, DAI Li-yi*

(*Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062, China*)

Abstract: Room temperature ionic liquids, as a kind of environmentally benign “green solvent” that have many remarkable unique properties can be applied in free radical polymerization, electrochemical polymerization, cationic polymerization, coordination polymerization. This article reviews the application of room temperature ionic liquids in these fields with 51 references.

Key words: Room temperature ionic liquids; Polymerization; Solvent