

离子液体在自由基聚合反应中的应用研究进展

李 达, 张玉梅^{*}, 朱方亮, 王华平, 王 彪
(东华大学纤维材料改性国家重点实验室, 上海 200051)

摘要: 室温离子液体是完全由离子构成的液体, 具有几乎没有蒸汽压、溶解度大、溶解范围广、易于回收利用、稳定性好等特点, 广泛应用于电化学、有机反应、分离萃取、复合材料等各个领域。近年来已成为各种聚合反应研究的重要课题, 且主要集中于自由基聚合反应。作为聚合反应的溶剂, 离子液体对聚合反应速率、分子量、聚合物的结构性能都有一定影响。本文根据近几年的文献, 归纳分析了离子液体中的常规自由基聚合和活性自由基聚合的反应动力学、反应机理、聚合产物的结构和性能以及离子液体的回收利用等问题。

关键词: 离子液体; 常规自由基聚合; 活性自由基聚合

引言

自由基聚合具有可聚合单体选择范围广、反应条件温和及易于控制、容易实现工业化生产等优点, 目前约有 70% 的聚合物制品是通过自由基聚合的方法生产的, 如聚苯乙烯、聚乙烯醇、聚丙烯酸酯、聚丙烯腈等。实施自由基聚合的方法包括本体聚合、溶液聚合、水分散聚合、乳液聚合等多种方式, 其中溶液聚合具有聚合体系粘度低、混合和传热较容易、温度易控制等优点, 但也存在一些缺点, 如单体浓度低, 聚合速率缓慢导致生产能力和设备利用率低, 以及由溶剂引起的链转移使分子量降低等。特别是溶剂分离回收所增加的成本, 以及对人体健康、环境污染所带来的危害, 不利于溶液聚合的进一步发展。因此寻求反应速率高、溶解度大(增大单体浓度和生产能力)、链转移常数小、易于回收利用的新溶剂已引起学术界和工业界的极大关注。

室温离子液体(RTIL)与水、超临界流体等绿色溶剂的发展, 已成为溶液聚合研究领域的优选溶剂。离子液体具有无毒、几乎没有蒸汽压、热稳定、易于回收等特点, 近十年来广泛应用于电化学、化工分离、有机合成以及材料制备等方面的研究和开发^[1]。目前, 离子液体在聚合反应中的应用研究正处于理论研究与应用基础的发展阶段。离子液体应用于聚合反应的研究, 除了充分利用离子液体易于回收利用的特点外, 还由于其特殊的离子结构以及所表现出的不同于分子溶剂的电性能、溶解性能等, 对聚合反应动力学、聚合物的结构性能、甚至聚合反应的机理均有一定影响。因此, 在近二十年间, 离子液体在聚合反应中的应用研究已涉及到聚合反应的各个领域。

1984 年, Pickup 等首次以离子液体为溶剂用电化学方法成功合成了聚吡咯, 20 世纪 90 年代, 随着对水、空气更为稳定的离子液体的合成, 以离子液体为溶剂的开环聚合反应、缩聚反应、阳离子聚合反应、自由基聚合反应和原子转移自由基聚合反应都有所研究^[2,3]。离子液体表现出高极性的特点, 理论上更适合于离子聚合, 然而实际上, 目前在离子液体中的聚合反应研究主要集中于自由基聚合反应。因此, 本文主要介绍离子液体中的常规自由基聚合和活性自由基聚合的研究进展情况。

1 离子液体中的常规自由基聚合反应

离子液体的发现和合成起源于电化学的研究, 而离子液体首次应用于常规自由基聚合反应同样也是

基金项目: 上海市重点基础项目(045JC14011);

作者简介: 李达(1982-), 男, 在读硕士, 主要从事离子液体中自由基聚合反应方面的研究。

^{*} 联系人: zhangym@dhu.edu.cn.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

与电化学有关的离子型导电聚合物的制备。Noda 和 Watanabe^[4]报道了在离子液体中通过自由基聚合的方法制备烯烃类导电电解膜,这是以离子液体为溶剂进行烯烃类单体自由基聚合反应的首次报道。所采用的离子液体是 1-乙基 3-甲基咪唑四氟硼酸([C₂mim]BF₄)和 N-丁基吡啶四氟硼酸([NBPy]BF₄),选用不同的烯类单体,以过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂,在 80℃下反应 12 h,结果发现,除醋酸乙烯酯不能进行聚合外,其它烯类单体均能溶解在离子液体中进行聚合。但在反应的产物中,只有聚甲基丙烯酸羟乙酯(PHEMA)能够与离子液体形成均一相,将该溶液成膜后具有良好的导电性能,干燥后,分析发现未反应单体极少,反应十分完全。然而 Noda 和 Watanabe 并没有报道聚合物的特征,也没有对聚合反应进行深入分析,但这对后继的研究起到了重要的启示作用,许多科研工作者陆续研究了以离子液体为溶剂的常规自由基聚合的反应动力学、反应机理、聚合物的结构性能以及聚合反应后离子液体的回收等问题^[5,6]。

1.1 反应动力学研究

2000 年之后,美国 Tennessee Knoxville 大学的 Mays 等^[7~10]、英国 Warwick 大学的 Haddleton 等^[11~14]在聚合反应动力学方面做了较深入全面的研究。

Haddleton 等^[11]首先研究了甲基丙烯酸甲酯(MMA)在离子液体 1-丁基 3-甲基咪唑六氟磷酸[C₄mim]PF₆中的自由基聚合反应,以偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,60℃时进行反应,聚合体系粘度迅速上升。同样条件下与常规溶剂中的聚合反应相比,改变反应条件如引发剂浓度、反应时间、反应温度等,转化率、分子量、分子量分布等的变化规律与常规溶剂相同。

Mays 等^[8]进一步研究了 MMA、苯乙烯(St)在不同离子液体(RTIL)中的自由基均聚反应,以 BPO 为引发剂,原料配比为:单体/BPO/RTIL=1g/20mg/5mL,在 70℃的真空条件下进行反应。与常规溶剂苯相比,大多数离子液体中,聚合反应前期(转化率<40%)MMA、St 的自由基聚合反应都表现出转化率高、分子量大、分子量分布宽的特点,但不同结构的离子液体中,聚合反应的转化率和分子量不同,而且聚合产物 PMMA 能够溶解于大部分的离子液体中,而聚苯乙烯(PS)不溶于离子液体中。

Benton 等^[15,16]的研究结果不尽相同,以 1%(wt)的偶氮二异丁腈(AIBN)作为引发剂,发现丙烯酸甲酯(MA)55℃时在离子液体[C₄mim]PF₆中的聚合速率要比在苯中快约 79%(如表 1 所示),产物的分子量比苯中产物的分子量要大 5 倍(如表 2 所示)。研究者认为是由较低的引发剂效率或由单体在离子液体中的活性较高引起的。同时,分子量分布也比在常规溶剂中的要宽,可能是由于反应中被笼蔽的自由基和低活性自由基及反应进行中的自动加速现象所致。但是在以[C₄mim]PF₆为溶剂的聚合过程中,反应进行 3 h 左右时有 PMMA 析出,在苯中的聚合则一直保持均一相。

Zhang 等^[7~10]同时还研究了 St 和 MMA 在[C₄mim]PF₆离子液体中的自由基共聚反应,发现共聚产物的分子量和转化率随着 St 单体投料比的增加而减少,这与他们前期实验的结果(MA 在[C₄mim]PF₆离子液体中的均聚物分子量及转化率比 St 在离子液体中的高)相一致。他们分别用 Kelen-Tüdös(线性回归)法和非线性回归法计算得到两种单体在[C₄mim]PF₆离子液体中的竞聚率分别为 $r_{\text{MMA}} = 0.470$, $r_{\text{St}} = 0.390$ 和 $r_{\text{MMA}} = 0.464 \pm 0.02$, $r_{\text{St}} = 0.381 \pm 0.02$, 与传统

表 1 不同溶剂中 MMA 单体随时间的转化率
Table 1 Monomer conversion of PMMA samples as a function of time in different solvents^[16]

[C ₄ mim]PF ₆		苯	
时间/h	转化率/%	时间/h	转化率/%
2 0	0.05±0.02	10 0	0.05±0.05
4 0	0.41±0.12	20 0	0.10±0.05
6 0	0.80±0.14	30 0	0.85±0.14
8 0	1.00±0.06	40 0	1.00±0.02
10 3	1.00±0.08	50 0	0.99±0.03

表 2 不同溶剂中 PMMA 的数均分子量及其分布
Table 2 Number-average molecular weights and polydispersity data for PMMA samples formed in different solvents^[16]

	苯	[C ₄ mim]PF ₆
$M_n/(g \cdot mol^{-1})$	29000±1700	145000±29000
分子量分布	1.82±0.01	2.49±0.41

溶剂中 MMA 和 St 的竞聚率有较大区别。这除了与离子液体的强极性、高粘度、自引发效应有关外, PS 在离子液体中的溶解度比 PMMA 在离子液体中的溶解度低也是主要影响因素之一。

1.2 反应机理

离子液体中聚合物的反应机理目前仍处于探索阶段, 一些研究工作者对此进行了尝试性的解释, 从不同的角度说明在离子液体中聚合速率增大、分子量增加的原因。

1.2.1 以离子液体为溶剂的聚合物体系粘度高, 导致链终止常数减小、分子量增大。

Zhang 等^[8]以 MMA 和 St 作为单体在不同离子液体中进行均聚反应, 发现在大多数离子液体中的聚合, 由于溶剂体系的高粘度使自由基链中止的几率减小, 从而导致聚合物的分子量较高。但是在三己基膦氯盐([H₃TDP] Cl) 离子液体中, 单体的转化率很低, 产物的重均分子量也较低, 分子量分布宽, 这些现象目前还没有得到合理的解释。

Strehmel^[17]通过改变离子液体咪唑环上的取代基合成了不同种类的离子液体并分别表征了其物理性质。随后他们以丙烯酸丁酯(BA)作为单体, AIBN 作为引发剂, 与不同的离子液体及甲苯配成 10%(wt) 的溶液在 70℃下进行聚合, 并利用凝胶渗透色谱法(GPC)测定了聚合物及工业用聚丙烯酸丁酯(PBMA) 的分子量及其分布(如表 3), 发现由于所采用溶剂的粘度差异, 以离子液体为溶剂得到的聚合物分子量要比在常规溶剂中制得的聚合物分子量高。离子液体咪唑环上的取代基碳链越长, 粘度越大, 所得聚合物分子量也越大, 分子量分布越窄, 反应速率减慢。

表 3 在不同溶剂中制得的 PBMA 的分子量及其分布
Table 3 Molecular weight(*M_n*, *M_w*), polydispersity and glass transition temperature of PBMA synthesized in different solvents^[17]

溶剂	<i>M_n</i> /(g·mol ⁻¹)	<i>M_w</i> /(g·mol ⁻¹)	分子量分布	<i>T_g</i> /℃
甲苯	32000	49000	1.5	10.6
[C ₄ mim]PF ₆	191000	584000	3.0	26.3
[C ₄ mim]BF ₄	178000	715000	4.0	26.5
[C ₆ mim]BF ₄	220000	1062000	5.4	32.0
工业用 PBMA	107000	230000	2.1	23.8

1.2.2 从实验证实离子液体不仅可以作为溶剂, 同时还有一定的催化作用。

Zhang 等^[8]在以[C₄mim]PF₆ 离子液体作为溶剂, 不添加引发剂进行 MMA 的聚合研究时发现: 70℃条件下 MMA 在反应 2 h 后转化率达到 4.89%且产物的重均分子量达 1.29×10⁵, 而在苯中没有任何聚合产物, 说明[C₄mim]PF₆ 离子液体本身具有催化作用。虽然引发机理目前难以给出解释, 但离子液体的这种催化作用无疑也是反应速率加快和分子量增大的影响因素之一。

1.2.3 通过测定聚合反应速率常数和链终止速率常数, 说明离子液体的对聚合反应动力学的影响关键在于离子液体的极性。

Hamison^[12,13]应用激光脉冲聚合技术(PLP, 是 IUPAC 推荐的一种测试自由基聚合链增长速率的方法), 对 MMA 在[C₄mim]PF₆ 中的聚合反应速率常数和链终止速率常数进行了测试。他们将[C₄mim]PF₆ 配成 0、20、50(v/v)%的水溶液, 分别在 40、50、60℃下进行反应。利用 PLP 技术分别测定链增长速率常数 *k_p* 和链终止速率常数 *k_t*。发现在 50%(vol) 溶液中 *k_p* 大约是 MMA 本体聚合时的两倍, 并发现 MMA 分子链的增长活化能随离子液体浓度的增加而降低(如表 4), 链终止速率常数也随之减小。同时测定了[C₄mim]PF₆ MMA 溶液的粘度, 发现链终止速率常数与溶液的粘度成反比, 说明自由基的分散程度在低转化率下是链终止速率的重要影响因素。这显然与

表 4 各浓度[C₄mim]PF₆ 下
MMA 的 Arrhenius 常数 *A* 和活化能 *E_A* 值
Table 4 Arrhenius parameters of MMA at different [C₄mim]PF₆ concentration^[13]

[C ₄ mim]PF ₆ /(%v/v)	<i>A</i> /(L·mol ⁻¹ ·S ⁻¹)	<i>E_A</i> /(kJ·mol ⁻¹)
0	2.4×10 ⁶	22.1
20	2.1×10 ⁶	21.0
50	2.5×10 ⁶	20.4

Zhang 等^[5-8] 的结论相符。

但对于链增长速率常数的增大, 仅仅考虑溶剂的粘度效应还难以做出合理的解释。溶剂对聚合反应速率的影响表现在多个方面: (1) 溶解度的影响: 聚合物在其不良溶剂中会产生“鞋套”(bootstrap) 效应, 导致单体在活性自由基附近的浓度增加。值得注意的是, 在 Harrison 的实验中, 用 PLP 方法测得的是 $k_p[M]$, 相对于总浓度的增加, 活性链邻近的单体浓度的增加更显著, 从而表现出 k_p 的增加。如果要用“鞋套”(bootstrap) 效应来解释 k_p 的增加则要求单体浓度保持不变, 但在 60%v/v 离子液体/PMMA 体系中, [C₄mim] PF₆ 与 MMA 成均一相, 没有沉淀析出。对照实验中, PMMA 的不良溶剂甲醇, 对 MMA 的 k_p 却没有影响^[14]。因而推测“鞋套”(bootstrap) 效应不可能仅存在于 [C₄mim] PF₆ 体系中; (2) 溶剂的络合作用: 自由基与溶剂形成络合物, 要比络合前更加稳定, 链增长速率将变慢, 反应活化能增加, 除非有一个补偿效应能降低跃迁态能量或者使 Arrhenius 常数(A) 增加, 而实验中并没有观察到这种补偿效应^[18]; (3) 溶液的极性效应: [C₄mim] PF₆ 离子液体是种高极性的溶剂(介电常数 $\epsilon=32.66 \sim 35.94$ ^[19])。一般而言, 在高极性的溶剂中有利于形成电荷转移结构(CTS), 单体中的电子更容易转移到聚合体的活性自由基上去。研究表明, CTS 的形成可以加快自由基聚合, 特别是带活性电子和官能团如 -CN、-OH 的自由基聚合的链增长速率。例如: 在丙烯腈的聚合反应中, 将非极性溶剂甲苯($\epsilon=2.43$ ^[20]) 换为高极性溶剂 DMF($\epsilon=37.06$ ^[20]) 或 DMSO($\epsilon=46.71$ ^[20]), 可以使反应活化能降低 $0.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这在一定程度上说明了溶剂的极性效应对聚合反应速率的影响。

事实上, 以上的解释都有其一定的道理但也存在着不足之处, 离子液体中的自由基聚合机理仍待进一步深化研究。

1.3 结构性能

1.3.1 结构 Mays 等^[7-10] 在研究 PMMA 在离子液体中的自由基聚合反应时, 利用¹³C-NMR 研究了聚合产物 PMMA 的立构结构, 结果发现与常规溶剂中聚合的 PMMA 在立构结构上基本一致。同时, 程亮等^[21] 分别研究了 MMA 和丙烯腈(AN) 在离子液体中的自由基聚合反应, 并以红外光谱法、核磁共振、元素分析测定了聚合物的结构, 所得聚合物与常规溶剂中的聚合物产物完全一致。

Zhang 等^[7] 以 St 作为第一单体, MMA 作为第二单体, 利用¹H-NMR 分析了以 [C₄mim] PF₆ 为溶剂, BPO 作为引发剂的聚合物的共聚结构。图 1 清楚的表明: 没有检测到 St 和 MMA 间的共振峰, 说明共聚物不是无规的。并根据均聚物、共聚物在溶剂中的溶解度, 说明所合成产物为嵌段共聚物, 但还不能排除 St 和 MMA 的接枝共聚物的产生, 所以最终产物可能是 St 和 MMA 的接枝共聚物, 或 St 和 MMA 的嵌段共聚物, 或是两种的共混物。

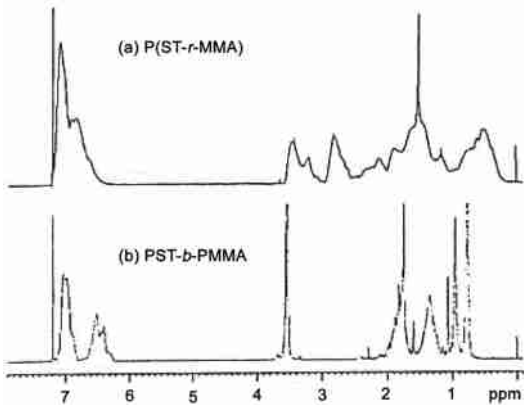


图 1 以 [C₄mim] PF₆ 为溶剂, BPO 作为引发剂的聚合物的共聚谱图

(a) P(St τ -MMA) 无规共聚物; (b) PS b -PMMA 嵌段共聚物

Figure 1 ¹H NMR spectra of (a) P(St τ -MMA) and (b) PS b -PMMA made from BPO in [C₄mim] PF₆^[7]

1.3.2 性能 离子液体难挥发、低熔点、高极性等特性与常用增塑剂十分相似。于是, Alabam 大学的 Mark (C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

等^[22,23]以MMA 为反应单体,AIBN 作为引发剂,分别用邻苯二甲酸二辛酯(DOP)和离子液体[C₄mim] PF₆ 作为增塑剂进行了对比实验。当增塑剂添加量小于 30%(wt) 时,都能制备具良好热塑性的 PMMA,进一步增加增塑剂的用量(40%~50%) 时,离子液体体系依然能保持良好的均一性,但以邻苯二甲酸二辛酯作为增塑剂时体系会产生相分离。离子液体与 PMMA 的相容性更好,可以得到比常规增塑剂更有效的增塑效果,如图 2 所示,用 10%(wt) DOP 作为增塑剂的 PMMA 的玻璃化转变温度(*T_g*)变化很显著,但是继续增加 DOP 的用量后,变化不再明显。而以[C₄mim] PF₆ 离子液体为增塑剂时,产物的玻璃化转变温度与离子液体[C₄mim] PF₆ 添加量几乎成线性关系。不加增塑剂时,PMMA 的 *T_g* 为 120℃,当加入 50%(wt) 的离子液体后,产物的玻璃化转变温度仅有 40℃。在常温下测试弹性模量后发现,离子液体和常规增塑剂一样,弹性模量随加入量的增加而降低(如图 3 所示)。

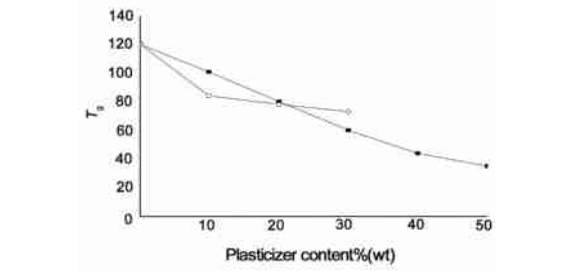


图 2 DOP 和离子液体含量对聚合物 *T_g* 的影响
Figure 2 Effect of DOP and IL plasticizers on the glass transition temperatures(*T_g*) of PMMA samples^[22]

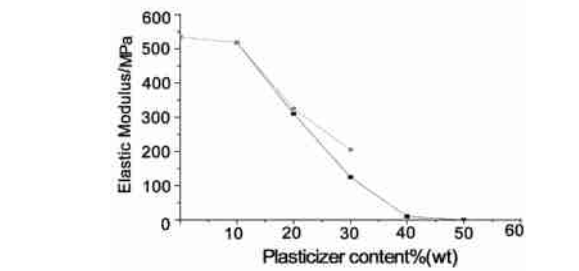


图 3 DOP 和 [C₄mim] PF₆ 离子液体含量对聚合物弹性模量的影响
Figure 3 Effect of plasticizer content on elastic moduli of PMMA samples plasticized with DOP and [C₄mim] PF₆ ^[22]

同时,离子液体还可以增加 PMMA 的热稳定性。如表 5 所示,TGA 测试表明:沸点为 380℃的增塑剂 DOP 在 300℃时质量损失高达 95%,而离子液体则只失重 1.15%。当两者作为增塑剂加入 PMMA 中时,PMMA 的热稳定性也得以提高。

表 5 PMMA 的热稳定性数据			
Table 5 Thermal stability of plasticized PMMA ^[22]			
增塑剂用量	300℃下的失重 /%(wt)	增塑剂用量	300℃下的失重 /%(wt)
0(PMMA)	8.20		
10%DOP	9.73	10%[C ₄ mim] PF ₆	6.33
20%DOP	14.9	20%[C ₄ mim] PF ₆	5.12
30%DOP	18.8	30%[C ₄ mim] PF ₆	3.25
100%DOP	95.0	40%[C ₄ mim] PF ₆	2.00
		50%[C ₄ mim] PF ₆	1.50
		100%[C ₄ mim] PF ₆	1.15

1.4 离子液体的回收利用

离子液体出色的溶解性能给各类聚合反应研究带来便利的同时,将聚合产物从离子液体溶液中较好的分离出来也成为了一个研究热点。Swatoski^[29] 首先发现用摩尔比在 0.5~0.9 之间的乙醇/水体系能有效的将离子液体从聚合物溶液中分离出来。Alabama 大学的 Benton 等^[11] 在此基础上以[C₄mim] PF₆ 离子液体作为溶剂,在 55℃下聚合了 PMMA,并尝试在 23℃下用 80%的乙醇溶液分离聚合物中残留的离子液体,最终有大约 97%的离子液体从聚合物中析出,如图 4 所示。同时发现,初期离子液体的析出率可以用一级 Fickian 分布公式来表示:

$$\frac{M_t}{M_0} = 4 \left(\frac{Dt}{\pi \lambda^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

(1)

式中 *M_t* 表示析出离子液体的质量,*M₀* 表示聚合液中离子液体的质量,*t* 表示所用时间,*D* 表示聚合

物的厚度,同时作以下假设:(1) 取样厚度一致;(2) 样品浸没程度一致;(3) 样品不发生转化。由此推导出扩散系数 λ 为 $5.03 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

由于样品的扩散系数比常用的挥发性溶剂要小,故通过改变温度进一步研究了离子液体的析出率(如图 4 所示),55℃时,2 h 内有大约 87% 的离子液体析出。同时发现,减小聚合物颗粒尺寸可以增加离子液体单位时间内的析出率。这为离子液体的回收再利用提供了依据。

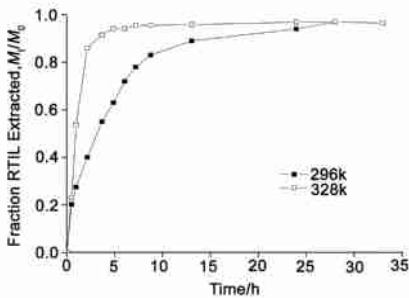


图 4 80%乙醇溶液中离子液体[C₄mim] PF₆ 的析出率

Figure 4 Fractional extraction of [C₄mim] PF₆ from PMMA samples in a solution of 80% ethanol/20% water (v/v) at 296K and 328K^[11]

2 离子液体中活性自由基聚合反应的研究

常规自由基聚合反应中,链自由基容易双分子偶合或歧化终止,导致聚合产物分子量和分子量分布、链段序列、端基等很难控制,因此在常规自由基聚合迅速发展的同时,在离子聚合等活性聚合反应发展的基础上,20 世纪 90 年代,诞生了活性自由基聚合(ATRP),即在聚合体系中活性链自由基控制在较低的浓度、链增长反应仍可进行、双分子偶合或歧化终止等副反应减少,从而达到可控制聚合的目的。目前利用活性自由基聚合已成功合成出规整的嵌段、接枝、梳状、星状、枝状等结构的共聚物^[25]。

但是活性自由基聚合技术由于对引发剂的要求很高,其应用推广受到限制。为了达到一定的链增长速率,必须使用包括过渡金属卤化物、过渡金属络合物的引发剂体系,这给回收再利用引发剂带来相当大的困难。为了解决这个问题,研究者已经尝试了多种方法,包括固载引发剂、氟的两相反应及离子液体的使用。在此,主要讨论一下以离子液体为溶剂的活性自由基聚合的研究进展情况。

2.1 反应动力学

Haddleton^[11]发现以离子液体[C₄mim] PF₆ 为溶剂,以 *N* 丙基 2 甲吡啶亚胺(*N* propyl 2 pyridylmethanimine) 和 CuBr 作引发体系, MMA 的活性自由基聚合反应为一级反应,数均分子量随时间增加而增加,最终得到较高分子量和较窄分子量分布($M_w/M_n=1.30 \sim 1.40$) 的聚合产物,特别是在离子液体中的反应要比在常规溶剂中快得多,30℃时的聚合速率相当于 90℃在甲苯中的聚合速率。

Ma 等^[26, 27]研究了不同溶解性能的离子液体对 MMA 反原子转移自由基聚合动力学的影响。引发体系为 AIBN/CuCl₂/BIPY,反应温度 80℃,溶剂分别是离子液体[C₄mim] BF₄, [C₁₂mim] BF₄ 时, MMA 在离子液体[C₄mim] BF₄ 中的转化率达到 9.8%,分子量达到 4.68×10^3 时,溶液即会产生相分离,难以进行进一步的聚合。而以[C₁₂mim] BF₄ 作为反应溶剂时,直到转化率达到 80%,才有固体析出,但反应仍可以继续继续进行直到转化率达到 92%,此时 PMMA 的分子量达到 2.18×10^4 。说明离子液体对 PMMA 的溶解度和咪唑环上取代基的碳链长度有关,碳链越长,溶解度越高。溶剂的溶解度对共聚反应物的序列结构有较大影响。Kubisa 等^[28]研究了单体的添加顺序对共聚反应的影响,在 60℃下以 BPO/CuBr₂/CuBr/PMDETA 作为引发体系,MA 和丙烯酸丁酯(BA) 在离子液体[C₄mim] PF₆ 中的 ATRP 聚合反应。以 BA 作为第一单体,反应的转化率可以达到 100%,但是 PBA 在离子液体中的溶解性较低产生相分离,在两相体系中继续加入 MA,大分子链可以继续增长,最终得到分子量分布很窄的纯 PBA-*b*-PMA 嵌段共聚物。如以 MA 作为第一

单体,也可以得到很高的转化率且呈均一的聚合液。但是当 MA 的转化率为 80%时加入 BA,反应后剩余大量 PMA 均聚物,当 MA 的转化率超过 90%时加入 BA,不会发生共聚反应,只有在转化率小于 70%加入 BA,最终才能得到较纯的 PMA-*b*-PBA 嵌段共聚物。且在非均相体系中更易于形成规整的嵌段共聚物。

Zhao 等^[29]研究了不同 *N*-取代基的顺丁烯二酰亚胺与 St 在离子液体[C₄mim] PF₆ 中的原子转移自由基共聚反应。引发体系为枝状 2-溴丁酸芳醚酯(G_n-Br, *n* = 1-3)、CuBr、五甲基二亚乙基三胺(PMDTA),发现在离子液体中,聚合产物的分子量与理论值比较接近,分子量分布很窄(1.05 < *M_w* /*M_n* < 1.32)。同时这种枝状-线性嵌段共聚物可以作为活性大分子用于扩链聚合反应,说明了其活性聚合的本质。与苯甲醚中的对比实验(110℃,密封)发现,离子液体中各单体的络合平衡常数较大,电荷转移络合物的自由基增长速率比常规溶剂中大,同时,交叉增长的速率常数也较大。故单体在离子液体中的竞聚率较小, *r*₁°*r*₂更接近于零, *F*₁ 接近于 0.5(如表 6 和表 7 所示),离子液体中单体的交替共聚倾向按 *N*-苯基丁烯亚酰胺(PhMI)、*N*-丁基丁烯亚酰胺(NBMI)、*N*-环己基丁烯亚酰胺(ChMI) 顺次递减,而在苯甲醚中单体的交替共聚倾向按 PhMI、ChMI、NBMI 顺次递减。

表 6 不同溶剂中 *N*-取代基的顺丁烯二酰亚胺(M₁)与 St(M₂)各投料比下的产物链节比

Table 6 Effect of monomer feed on copolymer composition for ATRP of <i>N</i> -substituted maleimides (M ₁) with St (M ₂) in different reaction media ^[29]						
<i>f</i> ₁	<i>F</i> _{BMI} ^b	<i>F</i> _{ChMI} ^b	<i>F</i> _{NBMI} ^b	<i>F</i> _{BMI} ^c	<i>F</i> _{ChMI} ^c	<i>F</i> _{NBMI} ^c
0.20	0.455	0.447	0.441	0.467	0.460	0.462
0.30	0.475	0.471	0.468	0.481	0.478	0.479
0.40	0.487	0.485	0.483	0.489	0.488	0.489
0.50	0.496	0.497	0.496	0.494	0.497	0.496
0.60	0.504	0.507	0.507	0.499	0.505	0.502
0.70	0.514	0.522	0.524	0.506	0.515	0.510
0.80	0.528	0.546	0.544	0.512	0.532	0.524

^a 聚合条件:[M]_T: [G3-Br]: [PMDTA] = 200: 1: 1: 2, [M]_T = 3.0 mol/L; ^b 反应以苯甲醚为溶剂在 110℃下进行; ^c 反应以离子液体 [C₄mim] PF₆ 为溶剂在 30℃下进行。

表 7 不同溶剂中 *N*-取代基的顺丁烯二酰亚胺(M₁)与 St(M₂)的竞聚率

Table 7 Results of monomer reactivity ratios for ATRP of <i>N</i> -substituted maleimides (M ₁) with St (M ₂) in different reaction media ^[29]				
反应溶剂	M ₁	<i>r</i> ₁	<i>r</i> ₂	<i>r</i> ₁ ° <i>r</i> ₂
苯甲醚	PhMI	0.0346	0.0513	0.00177
苯甲醚	ChMI	0.04814	0.0622	0.00299
苯甲醚	NBMI	0.0506	0.0690	0.00349
[C ₄ mim] PF ₆	PhMI	0.0135	0.0362	0.00049
[C ₄ mim] PF ₆	ChMI	0.0340	0.0461	0.00157
[C ₄ mim] PF ₆	NBMI	0.0251	0.0424	0.00106

2.2 反应机理

作为反应的溶剂,离子液体的结构和组成对 PMMA 的分子量和分子量分布有很大影响,Haddleton 等^[11]在研究了不同离子液体中 PMMA 的原子转移自由基聚合时发现,在离子液体[C₄mim] BF₄ 中聚合的 PMMA 的分子量分布有双峰现象,并认为这可能是离子液体[C₄mim] BF₄ 与水及过渡金属卤化物复合物互溶造成。在 ATRP 反应条件下,一般是由卤原子发生转移从而均裂形成自由基,而在离子液体[C₄mim] BF₄ 中,链增长阶段在链上受屏蔽的自由基效应使链末端的卤原子很难转移而继续成为惰性种。同时由于离子液体中的阴阳离子间的相互作用,在离子液体中进行的常规自由基聚合反应的链终止速率要远比 ATRP 反应的聚合速率低。故与 ATRP 相比,常规自由基聚合可以得到更高转化率及分子量的产物。

Ma 等^[27] 研究聚合物的溶解性对 MMA 反原子转移自由基聚合反应的影响时还发现, 在离子液体 [C₁₂mim] BF₄ 中引发体系的引发效率要比常规溶剂中的引发效率低, 这可能由两种因素造成的: 一是离子液体的高粘度引起的“笼蔽效应”, 使初期活性自由基被笼蔽而互相结合失去活性; 二是高分子量 PMMA 增长链上活性自由基存活时间更长, 离子液体对高分子量的 PMMA 的溶解度不如常规溶剂好, 造成反应后期 PMMA 的析出。

2.3 离子液体的回收

作为反应溶剂, 将其与未反应单体及引发剂分离并再次利用非常重要。Ma 等^[27] 在 MMA 的反原子转移自由基聚合反应结束后, 用四氢呋喃稀释聚合液并慢慢加入乙醇, 分离出产物 PMMA 后将剩余溶液通入氧化铝柱除去多余的引发剂体系。实验证明, 减压蒸馏后得到的 [C₁₂mim] BF₄ 离子液体可以重复利用, 且产物的转化率、分子量、分子量分布基本不变, 如表 8 所示。

表 8 在回收的离子液体 [C₁₂mim] BF₄ 中进行的反原子转移自由基聚合数值
Table 8 Results of reverse ATRP of MMA in recovered [C₁₂mim] BF₄^[27]

重复使用的次数 ^a	转化率/%	数均分子量(×10 ⁴)	分子量分布
1	53.9	1.29	1.14
2	42.5	1.12	1.10
3	42.4	1.23	1.12
4	53.5	1.20	1.15

^a[MMA]/[AIBN]/[CuCl₂]/[bipy] = 100:1:2:6 (摩尔比), [MMA]/[C₁₂mim] BF₄ = 1:3 (重量比), T = 80 °C, 反应 3.7 h

与之相应, Zhao 等^[29] 在共聚反应结束后以氯仿萃取出含催化剂的离子液体, 并在其中再次进行 ATRP 反应。检测表明, 几乎全部的催化剂都留在离子液体中且没有任何的聚合物和未反应单体。利用回收后的离子液体重复进行 ATRP 反应, 发现产物分子量, 分子量分布, 转化率以及链节比没有显著变化。这为离子液体作溶剂进行聚合反应的工业化奠定了坚实的基础。

3 结语

随着对离子液体应用研究的不断展开, 其无毒、几乎没有蒸汽压、溶解范围宽、热稳定、易于回收等特性正渐渐为人所知, 有望作为绿色溶剂代替某些挥发性有机溶剂, 实现聚合反应和聚合物加工的绿色化。

同时, 离子液体特殊的离子结构和电磁性能, 对聚合反应的机理、动力学、聚合物的结构性能都有一定的影响, 对其深入研究势将高分子化学引入了一个新的阶段, 并有助于开发新的离子液体, 反过来促进研究者更深入的了解离子液体结构与性能的关系。

参考文献:

[1] Rogers R D, Sedden K R. ACS Symp Proc, 2002; 818.
[2] Welton T. Chem Rev, 1999, 99: 2071 ~ 2083.
[3] Hollrey J D, Sedden K R. Clean Prod Proc, 1999; 223 ~ 236.
[4] Kubisa P. Prog Polym Sci, 2004, 29, 3 ~ 12.
[5] Noda A, Watanabe M. Electrochem Acta, 2000, 45: 1265 ~ 1270.
[6] Zhao H, Malhotra S W. Aldrichim Acta, 2002, 35: 75 ~ 83.
[7] Zhang H, Hong K, Mays J W. Macromolecules, 2002, 35: 5735 ~ 5741.
[8] Zhang H, Hong K, Mays J W. Chem Commun, 2003: 1356 ~ 1357.
[9] Zhang H, Hong K, Mays J W. Polym Prep, 2004, 45(1): 331 ~ 332.
[10] Zhang H, Hong K, Mays J W. Polym Prep, 2004, 45(1): 313 ~ 314.
[11] Cammichael A J, Haddleton D M, Bon S A F, Sedden K R. Chem Commun, 2000, 14: 1237 ~ 1238.
[12] Harrison S, Mackenzie S R, Haddleton D M. Polym Prep, 2002, 43(2): 883 ~ 884.
[13] Harrison S, Mackenzie S R, Haddleton D M. Macromolecules, 2003, 36: 5072 ~ 5075.
[14] Harrison S, Kapfenstein D H, Davis T P. Macromolecules, 2001, 34: 6214.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

- [15] Benton M G, Brazel C S. Polym Prep, 2002, 43(2): 881~882.
- [16] Benton M G, Brazel C S. Polym int, 2004, 53(8): 1113~1117.
- [17] Strehmel V, Kraudelt H, Wetzel H. Polym Prepr, 2004, 45(1): 323~324.
- [18] O'Driscoll K F, Monteiro M J, Klumpemman B. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1997, 35: 515.
- [19] Aki S N V K, Brennecke J F, Samanta A. Chem Commun, 2001, 413~414.
- [20] Alan B M, Helen L N, Karen L C. J Electrochem Soc, 1999, 146(5): 1687~1695.
- [21] Cheng L, Zhang Y M, Zhao T T. Macromol Symp, 2004, 216: 9~16.
- [22] Mark P, Brazel C S, Benton M G, Rogers R D. Chem Commun, 2002: 1370~1371.
- [23] Mark P, Brazel C S, Benton M G, Rogers R D. Eur Polymer J, 2003, 39(10): 1947~1953.
- [24] Swatoski R P, Visser A E, Reichert W M, Broker G A, Rogers R D. Chem Commun, 2001, 20: 2070~2071.
- [25] Sarbu T, Matyjaszewski K. Macromol Chem Phys, 2001, 202: 3379~3391.
- [26] Ma H Y, Wan X H, Chen X F, Zhou Q F. Polymer, 2003, 44: 5311~5316.
- [27] Ma H Y, Wan X H, Chen X F, Zhou Q F. Chin J Polym Sci, 2003, 21: 265~270.
- [28] Biedron T, Kubisa P. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2002, 40: 2799~2809.
- [29] Zhao Y L, Chen C F, Xi F. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2003, 41: 2156~2165.

Application of Ionic Liquids as Solvents for Radical Polymerization

LI Da, ZHANG Yu mei, ZHU Fang-liang, WANG Hua ping, WANG Biao

(State Key Laboratory for Modification of Fiber Materials, Donghua University, Shanghai 200051, China)

Abstract: Ionic liquids are organic salts that are liquid at ambient temperature. They have attracted much attention in both academia and industry as nonvolatile, recyclable media for a wide range of chemical processes including extraction, electro chemistry and organic reaction. As a reaction media, their ion structure, high polar and viscosity properties have led to significant improvements in rate and yield in many polymerizations. These also have a influence in molecular weight and polymer structure. In this work, the free radical polymerization and the atom transfer radical polymerization (ATRP) in which ionic liquids were used as solvents are discussed mainly on the basis of the kinetics, mechanism and the polymer structure as well as the recycle of the ionic liquids according to the results published in recent years.

Key words: Ionic liquid; Radical polymerization; ATRP

(上接第 24 页)

The Research Progress of Photo electronic Functional Material of Unsymmetrical Phthalocyanines

PU Hong ting, ZHOU Kan, YANG Zheng long

(Institute of Functional Polymer, School of Materials Science & Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: In this paper, the synthesis methods, particular photo electronic properties, and characterization of unsymmetrical phthalocyanines were briefly introduced. Their recent studies in organic non linear optics, molecular rectifiers, and gas sensitive sensor were reviewed. Several effective suggestions to synthesis of unsymmetrical phthalocyanines were presented as well.

Key words: Unsymmetrical phthalocyanines; Synthesis; Non linear optics; Molecular rectifiers; Gas sensitivity sensor