

聚合物在咪唑类离子液体中的溶解

刘付永, 张金明, 张 军, 张宝庆, 刘琛阳*

(中国科学院化学研究所, 工程塑料重点实验室, 北京 100190)

摘要: 离子液体(ILs)具有难挥发、热稳定、宽液程和高电导率等独特优点, 在聚合物领域中的应用受到越来越多的关注。由于ILs内部的复杂相互作用力, ILs的溶剂化能力还不能像分子溶剂那样有定量的方法来表征, 特别是ILs与聚合物的相容性没有一个统一的判据。本文从咪唑基ILs内部的四个主要相互作用力出发, 简述了ILs内部的相互作用对不同类型聚合物在咪唑基ILs中溶解情况的影响, 给读者一个初步的规律性认识。

关键词: 离子液体; 聚合物; 相互作用; 溶剂性质; 相容性

引言

离子液体(ILs)可定义为一种熔点低于100 °C的有机盐^[1], 具有独特的物理化学性能, 在化学的各个领域都得到了广泛应用, 例如合成^[2-3]、催化^[4]、分离^[5]、溶解^[6-8]等。改变离子液体的阴阳离子可以得到诸如粘度、熔点、水溶性和密度等很多性能的变化^[9], 得到所需要的ILs溶剂, 所以ILs又被称为可设计的溶剂。但是人们也发现, 在阴阳离子的不同组合中, 很多聚合物的溶解性差别很大。由于溶解性的差异, 在某些ILs中一些聚合反应结果很差, 甚至根本不反应。例如, 甲基丙烯酸甲酯(MMA)在[C₁₂mim][BF₄]中可以聚合, 而在[C₄mim][BF₄]中却不能聚合^[10]。Watanabe等^[11]研究发现聚N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAm)在[C₂mim][Tf₂N]中表现出高临界溶液温度(UCST)型相分离, 而聚乙基缩水甘油醚(PEGE)在[C₂mim][Tf₂N]中却表现出低临界溶液温度(LCST)的相分离现象^[12-13]。所有这些现象都表明, ILs对聚合物的溶解是具有选择性的。但是, 这种选择性没有一个简单普适的规律可以遵循, 这主要是因为ILs内部具有多种相互作用(静电作用、氢键作用、 π - π 作用和范德华作用), 不同聚合物在ILs中溶解所依靠的主要作用力不同。虽然Winterton^[14]早期曾做过有关IL溶解聚合物的综述, 但对聚合物在IL中溶解并没有形成规律性认识, 特别是合成聚合物与ILs间相互作用的问题更不清楚。

聚合物在分子溶剂中溶解一般要经过两个阶段:“溶胀”和“聚合物分子分散”。聚合物与分子溶剂的相容性可以利用Flory^[15]和Huggins^[16]在聚合物溶液理论里面引入的聚合物-溶剂相互作用参数 χ 来表征。但由于ILs内部的复杂作用力, 即使能得到ILs所谓的Hildebrand溶解度参数(δ), ILs的 δ 值与不含库仑力作用分子溶剂的 δ 值具有显著不同的意义。这使得Flory-Huggins溶液理论无法应用于聚合物-ILs体系。

ILs按阳离子种类可以分为: 烷基季铵型、烷基季磷型、烷基吡啶型和烷基咪唑型等类。目前在聚合物领域中应用的大多数ILs为咪唑型ILs。与其它几种阳离子相比, 咪唑阳离子既具有氢键供体的活泼氢, 又具有离域的大 π 结构, 由其构成的ILs具有比其它类型ILs更为复杂的相互作用。本文从咪唑基ILs内部的四种主要作用力出发分别讨论了各作用力对其溶解聚合物能力的影响。为便于讨论, 咪唑阳离子取代结构和命名原则见附图1, 文中用到的ILs阴阳离子和聚合物名称的缩写列于附表1和附表2中。

收稿: 2011-08-15; 修回: 2011-08-22;

基金项目: 国家自然科学基金(20874109); 国家863计划项目(2009AA033601, 2009AA034605);

作者简介: 刘付永(1981—), 男, 山东人, 博士研究生, 研究方向为聚合物/离子液体溶液流变学和凝胶体系流变学。

E-mail: fuyongliu@iccas.ac.cn;

*通讯联系人: liucy@iccas.ac.cn.

1 ILs 的溶剂化能力和极性

溶剂化是指溶液中溶质分子被溶剂分子包围的过程, 溶质通过溶剂的溶剂化作用而溶解。分子溶剂的溶剂化能力通常用介电常数进行表征, 与传统有机分子比较, ILs 内部具有无机盐所具有的静电库仑力, ILs 的导电性使得无法用传统方法测量其介电常数, 因此, 至今还没有一个简单普适的方法来表征 ILs 的溶剂化能力。

Hildebrand 溶解度参数 (δ) 被广泛用来预测不同化学物质的相容性, 最近有研究者利用两分子扩散速率常数法^[17] 和粘度法^[18] 得到了一些 ILs 的 δ , δ 值随组成 ILs 的阴阳离子的结构具有规律性变化: 以 $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ 为阴离子的咪唑基 ILs 的 δ 随咪唑基阳离子上烷基链长度的增大而减小; 固定阳离子为 $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ 时, 由不同阴离子构成的 ILs 的 δ 以 $[\text{PF}_6]^- > [\text{Tf}_2\text{N}]^- > [\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 顺序降低^[18]。由于 ILs 的 δ 很大程度上由阴阳离子间的静电作用贡献, 所以 ILs 的 δ 值与传统不含库仑力作用分子溶剂的 δ 值具有显著不同的意义。

从热力学角度上讲, 溶质在分子溶剂中溶解要经过三个步骤^[19]: (1) 溶剂中产生可以容纳溶质分子的空穴, 即溶剂分子间进行分离; (2) 溶质与溶剂混合; (3) 溶质极化溶剂分子, 使溶剂分子在溶质周围的位置取向和发生重排。

首先, 溶剂中空穴的形成需要移出一些溶剂分子, 对分子溶剂而言, 这只需要几个 kJ/mol 的能量, 而对 ILs 而言, 因为其内部的复杂相互作用力 (特别是静电力和氢键), 则可能需要克服几十 kJ/mol 的能量^[19]。如果这部分能量不能被溶质-溶剂相互作用能补偿, 那么溶质在溶剂中的溶剂化过程将不能进行。分子溶剂在溶质周围的重排是通过色散力和瞬间偶极作用, 但在 ILs 中, ILs 的阴阳离子会通过移动的方式来平衡溶质的偶极, 从而造成 ILs 中阴离子移动到溶质分子偶极的阳极, 阳离子在溶质分子偶极的阴极聚集。因此基于传统可极化的分子溶剂模型在 ILs 体系中并不适用。

现在常用溶剂化显色染料法^[28, 29] 表征 ILs 溶剂化能力。ILs 阴离子是一种很强的氢键受体, 而部分具有活泼氢的阳离子 (咪唑、吡啶等) 又是一种强氢键给体。利用染色剂溶剂化显色方法可以得到 Kamlet-Taft 参数从而来表征阴离子的氢键碱性 (β)、阳离子的氢键酸性 (α) 和整体极性 (π^*)。表 1 是已有文献中一些常见咪唑基 ILs 的 Kamlet-Taft 参数值, 并与一些分子溶剂做了比较。由表 1 中数据可以看出, 除分子溶剂中极性最强的水与表中 ILs 的极性相近外, 其它分子溶剂的极性远低于表中 ILs 的极性; 改变 ILs 的阴阳离子的结构可以使其中某项参数得到显著变化。不同咪唑基 ILs 的氢键碱性 β 值随阴阳离子的结构在 0.239 ~ 1.07 很大范围内变化。咪唑基 ILs 的 π^* 值按不同阴离子从大到小的顺序为^[21, 22, 24]: $[\text{HCOO}]^- > [\text{Cl}]^- > [\text{BF}_4]^- > [\text{PF}_6]^- > [\text{Tf}_2\text{N}]^-$ 。咪唑阳离子上烷基数量和长度增大也会降低 ILs 的极性^[30], 降低程度与阴离子的极性有关, 阴离子极性越强, 降低的程度越大^[22]。例如, 以 Cl^- 为阴离子的咪唑基 ILs, 随着咪唑阳离子烷基链长度从 C_4 增加到 C_8 , π^* 的变化值为 0.1; 而以 $[\text{PF}_6]^-$ 为阴离子时, ILs 的 π^* 值基本不变。

总之, ILs 的极性是其内部多重相互作用力的结果, 在考虑聚合物在 ILs 中溶解时, 必须从 ILs 内部相互作用出发, 根据聚合物与 ILs 间存在的不同相互作用力, 来探讨影响它们之间相容性的具体因素。以下从 ILs 内部的四种主要相互作用力的影响出发, 讨论了各个作用力对聚合物在咪唑基 ILs 中溶解能力的影响。虽然四种主要作用力分开讨论, 但在咪唑基 ILs 内部这四种作用力并不是孤立的, 而是互相影响和共同作用的。

2 离子液体内部的相互作用及其对聚合物在其中溶解能力的影响

2.1 静电相互作用

构成 ILs 的阳离子一般带有长度适中的柔性烷基链, 相对传统无机盐来说体积比较大, 结构不规整, 电荷分布不均匀, 因此阴阳离子间的静电相互作用力要比传统无机盐小, 作用力比较复杂, 具有一定的短程取向作用。与传统无机盐比较, 咪唑基 ILs 阴阳离子间除具有静电作用外, 其它作用力 (氢键、 π - π 、色

表 1 不同离子液体的 Kamlet-Taft 参数
Table 1 Kamlet-Taft parameters for different ILs

离子液体	Kamlet-Taft 参数(25 °C)		
	α	β	π^*
[Amim][Cl] ^[20]	0.46	0.83	1.17
[C ₃ mim][HCOO] ^[20]	0.46	0.99	1.06
[Amim][HCOO] ^[20]	0.48	0.99	1.08
[Aeim][HCOO] ^[20]	0.47	0.99	1.06
[C ₂ mim][(MeO)(H)PO ₂] ^[21]	0.52	1.00	1.06
[C ₂ mim][(MeO)(Me)PO ₂] ^[21]	0.50	1.07	1.04
[C ₂ mim][(MeO)(MeO)PO ₂] ^[21]	0.51	1.00	1.06
[C ₄ mim][Cl] ^[22]	0.32	0.95	1.13
[C ₆ mim][Cl] ^[22]	0.31	0.97	1.06
[C ₈ mim][Cl] ^[22]	0.31	0.98	1.03
[C ₄ mim][BF ₄] ^[22]	0.52	0.55	0.96
[C ₆ mim][BF ₄] ^[22]	0.44	0.60	0.96
[C ₈ mim][BF ₄] ^[22]	0.45	0.63	0.93
[C ₄ mim][PF ₆] ^[22]	0.54	0.44	0.90
[C ₆ mim][PF ₆] ^[22]	0.51	0.50	0.93
[C ₈ mim][PF ₆] ^[22]	0.52	0.53	0.92
[C ₄ mim][Tf ₂ N] ^[22]	0.55	0.42	0.83
[C ₆ mim][Tf ₂ N] ^[22]	0.51	0.44	0.86
[C ₈ mim][Tf ₂ N] ^[22]	0.48	0.47	0.86
[C ₄ mim][CF ₃ SO ₃] ^[23]	0.625	0.464	1.006
[C ₄ (C ₁)mim][BF ₄] ^[24]	0.402	0.363	1.083
[C ₄ (C ₁)mim][Tf ₂ N] ^[23]	0.381	0.239	1.010
Water ^[25]	1.16	0.50	1.13
甲醇 ^[25]	1.05	0.61	0.73
乙腈 ^[25]	0.350	0.370	0.799
丙酮 ^[25]	0.202	0.539	0.704
二氯甲烷 ^[25]	0.042	-0.014	0.791
甲苯 ^[25]	-0.213	0.077	0.532
己烷 ^[26,27]	0.007	0.04	-0.12

散力)也比较(显著, 阴阳离子不能完全电离, 而是以离子簇的形式($\{[(I)_x(X)_{x-n}]^{n+}, [(I)_{x-n}(X)_x]^{n-}\}$, I 代表 ILs 的阳离子, X 代表 ILs 的阴离子)存在^[31]。组成咪唑基 ILs 的阴阳离子的结构会对最终的静电力大小产生显著的影响, 从而对因静电作用而溶解的聚合物或小分子盐在 ILs 中的溶解造成影响。

计算机模拟发现^[32], ILs 中阴离子尺寸可以显著影响其在阳离子周围的排列和阴阳离子间静电作用力的大小, 阴离子与阳离子间静电能从大到小顺序为: $F^- > Cl^- > [PF_6]^- \sim Br^-$ 。Watanabe 等^[33]通过计算机模拟计算和测量摩尔电导率等方法得出不同阴离子与阳离子间静电作用能的顺序为: $[BF_4]^- > [PF_6]^- > [CF_3SO_3]^- > [CF_3CO_2]^- > [Tf_2N]^-$, ILs 的极性顺序与此顺序基本一致。ILs 中阴阳离子间静电作用会对电解质和聚电解质在咪唑基 ILs 中的溶解造成显著影响。Takada 等^[34]研究发现, 无机盐 LiCl 可以溶解在 [C₄mim]Cl 中, 随 LiCl 溶解浓度的增大, [C₄mim]Cl 溶液的粘度增大, 而在以 [Tf₂N]⁻

为阴离子的盐中, LiCl 却不能溶解。Chen 等^[35] 利用光散射手段研究发现, 分子链骨架带负电的聚电解质 DNA 和 NaPSS 可以很好地溶解在[Amim]Cl 和[C₄mim][HCOO] 中, 而我们的实验研究(待发表)发现, NaPSS 可以很好地溶解在[Amim]Cl 中, 但在以[BF₄]⁻、[PF₆]⁻ 为阴离子的咪唑型 ILs 中不能溶解。由此可以看出, 阴阳离子间具有强静电作用的 ILs 有助于电解质在其中的溶解, 溶解能力与 ILs 内部阴阳离子间静电作用力的大小顺序一致。

如上一节所讲, 溶质在溶剂中溶解的第一步是必须使溶剂分子间本身得以分离, 形成具有能容纳溶质分子的空穴; 分离溶剂分子所需要的能量如果可以通过溶质-溶剂间的相互作用能补偿, 则溶质可以溶解在溶剂中。与 ILs 间没有强相互作用(静电和氢键作用)的聚合物在咪唑基 ILs 中表现出不同的溶解现象。Susan 等^[36] 发现 PMMA 与[C₂mim][Tf₂N] 具有很好的相容性, 而在[C₂mim][BF₄]⁻、[C₄mim][PF₆]⁻ 中却不溶解。表 2 为 Winterton 等^[14, 37] 研究的不同聚合物在不同咪唑基 ILs 中的溶解性情况, 由表可以看出[C₂mim][BF₄]⁻、[C₄mim][PF₆]⁻、[C₈mim][Tf₂N] 三种 ILs 中, [C₈mim][Tf₂N] 能溶解的聚合物种类最多, [C₄mim][PF₆]⁻ 次之, [C₂mim][BF₄]⁻ 最少。就阴阳离子间的相互作用力强弱来看, [C₈mim][Tf₂N] < [C₄mim][PF₆]⁻ < [C₂mim][BF₄]⁻, 由此可以得出, 与 ILs 无强相互作用的聚合物更倾向于溶解在由弱极性阴离子组成的咪唑基 ILs 中。这是由于, 当聚合物与 ILs 间的相互作用所释放的能量不能补偿溶剂形成空穴所需的能量时, 溶剂形成空穴所需的能量成了制约溶解的主要因素, ILs 中阴阳离子间静电作用越强, 分离它们所需的能量越大, 越不利于聚合物在其中的溶解。Marcilla 等^[38] 研究 ϵ -己内酯在 ILs 中聚合时发现聚 ϵ -己内酯在[C₄mim][BF₄]⁻ 和[C₄mim][PF₆]⁻ 中达到一定分子量后会沉淀出来, 而在[C₄mim][Tf₂N] 中则一直是均匀溶液。

表 2 不同聚合物在不同 ILs 中的溶解情况^[14]

Table 2 Phase behavior of selected polymer solutions in ILs

聚合物	离子液体 星期数	[C ₂ mim][BF ₄]					[C ₄ mim][PF ₆]									
		0	2	4	6	11	0	2	4	6	11	0	2	4	6	11
P(BuVPBr-VPy)		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
P(BuVPBr-VPy-styrene)		o	-	-	-	-	o	o	-	-	-	+	+	c	c	c
P(BuVPBr-VPy-BMA)		-	-	-	-	-	o	-	-	-	-	c	c	c	c	c
P(BuVPTf ₂ N-VPy)		+	+	+	+	+	c	c	c	c	-	+	+	+	+	+
P(MeVIm[N Tf ₂])		-	-	-	-	-	c	c	c	c	c	+	+	+	+	+
P(VIm-VPyr), 50%VPyr		o	-	-	-	-	+	c	o	o	-	+	+	+	+	+
P(MeVImMeOSO ₃ -Vim-VPyr)		+	+	+	+	+	+	+	c	c	c	+	+	+	+	+
P(MeVImMeCl-Vim-VPyr)		+	+	+	+	+	c	c	c	c	c	+	+	o	o	-
P(MeVImMeOSO ₃ -Vim-VPyr-VCap)		o	o	o	o	o	+	c	c	c	c	+	+	+	+	+
P(AA), M _w 2×10 ³ g mol ⁻¹		+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P(BMA), M _w 337×10 ³ g mol ⁻¹		+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
P(EG), M _w 10×10 ³ g mol ⁻¹		+	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
P(St), M _w 30×10 ³ g mol ⁻¹		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P(VPy), M _w 160×10 ³ g mol ⁻¹		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	c	-	-	-
P(VPy-St), 10% styrene		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	c	-	-	-
P(VPy-BMA), 10%BMA		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	c	-	-	-
P(VPy _r), M _w 10×10 ³ g mol ⁻¹		+	+	+	+	-	+	+	c	-	-	+	+	+	+	-

+: 透明; -: 沉淀; c: 雾状; o: 不透明。

溶液浓度为 5wt%。

由于在 ILs 中聚合反应的转化率和聚合度随生成聚合物在其中溶解度的提高而提高^[38, 39], 分析文献数据可以得到 PMMA 在[C_nmim][PF₆]⁻ 中的溶解度随烷基链 C_n 碳数的增加而增加^[40]。这说明, 除阴离

子大小外, 阳离子烷基链长度也会对聚合物在 ILs 中的溶解产生影响。烷基链长度的增大降低了阴阳离子间的静电作用^[33], 阴阳离子间的结合更容易被打破, 降低了形成空穴所需的能量, 从而利于溶质分子与咪唑基 ILs 的结合。

2.2 氢键相互作用

ILs 内部的氢键相互作用主要来自阴离子的氢键碱性和具有活性氢阳离子的氢键酸性。与吡啶、吡咯相比, 咪唑阳离子由于 2 位 C(C2) 上的氢具有较高的活性更容易与阴离子(A⁻)形成 C—H…A 氢键结构^[41], 4 位和 5 位上的氢形成氢键的作用要弱很多。咪唑基 ILs 的阴阳离子间存在如图 1 所示的氢键作用^[42]。阴离子结构对形成氢键的影响较为显著, 不同阴离子形成氢键能力的顺序与其静电作用力顺序基本一致^[43]: Cl⁻ > Br⁻ > [BF₄]⁻ > [CF₃SO₃]⁻ > [Tf₂N]⁻。电子溅射离子化质谱(ESI-MS)^[44] 和红外^[45] 等方法确定的不同阴离子形成氢键的能力顺序为: Br⁻ > [BF₄]⁻ > [PF₆]⁻ > [Tf₂N]⁻。

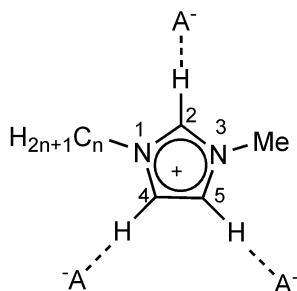


图 1 咪唑基离子液体阴阳离子间的氢键作用模型

Figure 1 The simplified model of the hydrogen bonds between the imidazolium cation and the anions (A⁻)

由表 1 中的 β 值我们可以得出不同阴离子形成氢键的能力从强到弱的顺序为: [(MeO)(Me)PO₂]⁻ > [(MeO)(H)PO₂]⁻ > [HCOO]⁻ > Cl⁻ > [CF₃SO₃]⁻ > [BF₄]⁻ > [PF₆]⁻ > [Tf₂N]⁻。链段含有氢键供体的聚合物可以与 ILs 中氢键受体(阴离子)形成更强的氢键, 从而达到溶解的目的, 阴离子形成氢键能力越强, 此类聚合物在 ILs 中的溶解性越好。表 2 中的 PAA 可以在 [C₂mim][BF₄] 中可以溶解, 但在 [C₄mim][PF₆] 和 [C₈mim][Tf₂N] 中不能溶解。这是因为 [BF₄]⁻ 具有更强的接受质子的能力, 能与 PAA 中的氢形成氢键, 从而使 PAA 在其中溶解, 而 [PF₆]⁻ 和 [Tf₂N]⁻ 接受质子的能力要弱很多。Chen 等^[35] 发现水溶性聚合物 PVA 可以很好地溶解在 [Amim]Cl 和 [C₄mim][HCOO] 中, 而 Yoon 等却发现 PVA 在 1-乙基-吡啶溴盐([Epy]Br) 中因不完全溶解形成热塑性凝胶^[46], 这与 Cl⁻、[HCOO]⁻ 形成氢键能力大于 Br⁻ 有关。

纤维素为典型的分子间具有强氢键作用的天然聚合物, 其在咪唑基 ILs 中溶解的主要原因是 ILs 中阴离子与聚合物分子上的羟基形成氢键打破了聚合物分子间的内部氢键作用所致^[47~49]。大量的研究^[20, 21, 23, 49, 50] 表明, 纤维素在咪唑基 ILs 中的溶解度与 ILs 的氢键碱性值是一致的, 即随 ILs 阴离子氢键碱性值的增大而增大。Wang 等^[51] 研究发现, 不同阴离子 [CH₂XCOO] (X = OH, SH, NH₂, CH₃OH) 组成的 [C₄mim][CH₂XCOO] 对纤维素的溶解能力与其氢键碱性的值一致, 呈线性关系(见图 2)。

咪唑阳离子结构的改变也会对天然聚合物在咪唑基 ILs 中的溶解造成影响^[48~50], 这方面的研究一直是一个热点, 也存在着一些争议。Rogers 等^[6] 的数据显示在同样加热到 100 °C 的时候, 浆粕纤维素 (DP ≈ 1000) 在 [C₄mim]Cl 中的溶解度为 10%, 在 [C₆mim]Cl 中为 5%, 在 [C₈mim]Cl 中基本不溶。后来, Erdmenger 等^[52] 研究发现, 当咪唑基 ILs 阳离子的烷基链长度小于 8 个碳原子时, 纤维素在其中的溶解度表现出明显的奇偶效应, 在烷基链为偶数碳的咪唑基 ILs 中的溶解度明显高于奇数碳, 偶数碳的咪唑基 ILs 在碳原子数为 4 时溶解能力达到最大, 奇数碳的 ILs 在碳原子数为 7 时溶解能力达到最大。其它一些天然聚合物在不同阳离子氯盐咪唑基 ILs 中的溶解情况总结于表 3 中^[49]。在表 3 中, 蚕丝蛋白在咪唑基 ILs 中的溶解度随咪唑阳离子烷基链长度的增大而减小, 咪唑阳离子 C2 上的氢被甲基取代后三种天然分子在其中的溶解度显著降低。

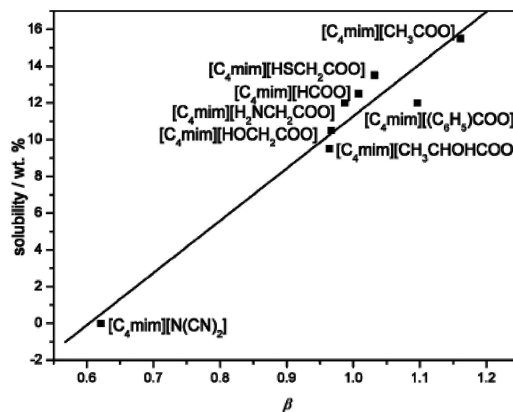
图2 70 °C下微晶纤维素在ILs中的溶解度与ILs的 β 值之间的线性关系^[51]Figure 2 Linear correlation between solubility of microcrystalline cellulose at 70 °C and β parameter of the investigated ILs表3 咪唑氯盐中100 °C下聚合物的最大溶解浓度%(wt)^[49]

Table 3 Maximal polymer concentration %(wt) in imidazolium chloride at 100 °C

[C _n (C _m)mim] ⁺	聚合物		
	蚕丝蛋白	果糖	蔗糖
[C ₂ mim] ⁺	23.3		
[C ₄ mim] ⁺	13.2	56	18
[C ₆ mim] ⁺	4		
[C ₄ (C ₁)mim] ⁺	8.3	40	14

Remsing 等^[47]的研究显示在纤维素/[C₄mim]Cl 溶液中形成氢键的—OH 和 Cl⁻ 的化学计量比为 1:1, 因此认为咪唑基 ILs 中的阳离子与纤维素之间没有氢键相互作用。Sashina 等^[49]认为 ILs 的阴离子在与纤维素形成氢键的过程中, 与咪唑阳离子间的氢键作用并没有消失。在纤维素溶解过程中, 纤维素分子链间的氢键作用被 ILs 的阴离子破坏, 咪唑阳离子在旁边提供了一个空间位阻阻止了纤维素分子链间氢键的重新形成。当咪唑阳离子上的烷基链数量和长度都增加时, 其与阴离子间的氢键相互作用变弱, 阳离子容易脱离阴离子而起不到位阻作用, 从而影响了 ILs 总体溶解纤维素的能力。但这一机理难以解释为什么在咪唑基阳离子 C2 上的氢被取代后, 纤维素在其中的溶解度大大降低这一事实。

而之后的研究发现, 咪唑基 ILs 阳离子烷基链上引入极性的双键和羟基都可以使其溶解纤维素的能力显著增强^[50, 53]。Zhang 等^[53]认为 [Amim]Cl 溶解纤维素的机理是: 在离子对临界解离温度以上, [Amim]Cl 解离, 自由 Cl⁻ 与纤维素羟基中的氢结合, 同时 [Amim]⁺ 提供 C2 活泼氢与羟基上的 O 结合, 从而破坏了纤维素分子间或分子内的氢键作用, 使纤维素溶解。随后, Zhang 等^[54]采用纤维素二糖作为模型化合物利用核磁的方法证实了阴阳离子同时参与了纤维素溶解的机理。咪唑基 ILs 的阴离子和阳离子在纤维素溶解过程中都起到了显著作用, 具体的溶解过程和溶解机理还在不断完善中。

咪唑基 ILs 的阳离子环 C2 上的氢原子作为质子供体可以与质子受体分子形成氢键^[55], 因此一些含有质子受体基团的聚合物可以与咪唑环阳离子上氢形成氢键而溶解。Lee 和 Lodge 等^[56]发现, 由于 PEO 分子链段中氧原子与咪唑阳离子间的氢键作用随温度升高而减弱, PEO/[C₂mim][BF₄] 存在着 LCST 相分离现象, 相分离温度随 [C₄mim][BF₄] 加入升高。PEO 的衍生物聚甘油乙基醚(PEGE)常温下可以很好地溶解在 [C₂mim][Tf₂N] 中, 但随着温度的升高, 氢键被破坏, LCST 型的相分离发生, 当咪唑环 C2 的氢被取代后, PEGE 不再溶解^[13]。Watanabe 等^[57]详细研究了类似聚醚的链段结构和咪唑基 ILs 结构对共混物 LCST 分相温度的影响。他们发现, PEGE 在咪唑基 ILs 中 LCST 分相温度随阴离子不同从高到低顺序为: [BETI]⁻ > [Tf₂N]⁻ > [PF₆]⁻ > [BF₄]⁻ > [CF₃SO₃]⁻。这个顺序跟阴离子形成氢键能力顺序相反。他们认为, 阴离子与阳离子间氢键作用的减弱可以使阳离子便于脱离阴离子的束

缚,从而使自由阳离子与聚合物中的氢键受体基团形成氢键,相容性增加,LCST 相分离温度升高。同时阳离子结构的变化如果使阴阳离子间作用力减弱也会引起 LCST 温度的升高。他们发现,随咪唑阳离子烷基链长度的增大,LCST 相分离温度升高。咪唑阳离子 C2 上的氢被取代后,失去了与聚合物形成氢键的能力,PEGE 在其中的溶解性显著降低,LCST 相分离温度降到 30 °C 以下。同时还发现,PEGE 在阳离子为非芳香族的 ILs 中不能溶解,例如, N-丁基-N-甲基吡咯、丁基三甲基胺和戊基三乙基磷,因为这些 ILs 的阳离子都不含活泼氢。通过研究聚合物结构对相分离温度的影响 Watanabe 等^[57]认为,聚醚在咪唑基 ILs 中的 LCST 相分离温度随聚醚中氧元素含量的增加升高, PEO ($x=0.364$) ~ PGME ($x=0.364$) > PEEGE ($x=0.329$) > PEGE ($x=0.314$) > PPO ($x=0.276$), 其中 x 为氧元素质量分数。聚合物中氧元素含量的增加加大了聚合物与咪唑基 ILs 阳离子间形成氢键的几率。

2.3 π - π 相互作用

π - π 相互作用主要存在于 ILs 中的芳香族阳离子(咪唑、吡啶等阳离子)之间,会对有 π 结构物质的溶解造成影响。Holbrey 等^[58]研究发现,当咪唑基 ILs 与芳香族化合物共混时,咪唑阳离子和芳香族化合物间可以形成插层结构,且插层结构随咪唑阳离子上取代烷基的长度、阴离子的类型和苯环取代基的不同而变化,苯在 [C₄mim][PF₆] 中以苯/[C₄mim][PF₆]=1/2 的化学计量比存在。Rodrigues 等^[59]研究发现,由于醌环和咪唑环间的相互作用,聚苯醌可以溶解在 [C₂mim][EtSO₄] 中。

Watanabe 等^[60]研究发现,侧链上含苯环的聚甲基丙烯酸苄基酯(PBzMA)在 [C_nmim][Tf₂N] 中表现出 LCST 相分离现象,相分离温度随咪唑阳离子烷基链长度的增加而增加,如图 3 所示。这可以解释为, PBzMA 中的苯环与 [C_nmim][Tf₂N] 的咪唑环形成的插层结构使得两相混合熵(ΔS)小于零,升高温度会导致混合自由能($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$)增大,并由负值转向正值,从而发生 LCST 型相分离。烷基链长度的增加会打乱咪唑环在聚合物苯环侧基周围的规整排列,从而使 ΔS 增大,使相分离温度升高。PBzMA 嵌段共聚物在咪唑基 ILs 中的 LCST 相分离温度会随嵌段的种类和含量的不同而不同,引入不溶于咪唑基 ILs 的嵌段, LCST 温度降低,引入溶于咪唑基 ILs 的嵌段, LCST 温度升高^[61]。因此可以通过改变咪唑基 ILs 阳离子的烷基链长度、引入链段的种类和含量来制得 ILs-聚合物复合热致凝胶。

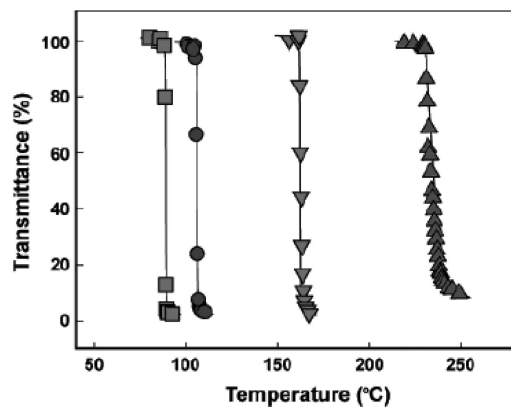


图3 PBzMA/[C_nmim][NTf₂] 体系的透光率随温度的变化,透光率为100%说明

体系为均相,透光率0%说明发生了分相^[60]

Figure 3 Temperature dependence of transmittance for PBzMA/[C_nmim][NTf₂] solutions The transmittance of 100% indicates that the solution is a single-phase one (transparent), while that of 0% indicates that it is phase-separated (turbid).

■: [C₁mim][Tf₂N]; ●: [C₂mim][Tf₂N]; ▼: [C₄mim][Tf₂N]; ▲: [C₆mim][Tf₂N]

2.4 范德华作用

ILs 中的范德华作用力主要是指阳离子上的烷基链所引起的瞬间偶极作用——色散力,这种力会随烷基链长度的增大而增大,但要比阴阳离子间的静电作用、氢键作用和阳离子之间的 π - π 作用弱很多。阳离子上的烷基链会因为范德华作用力的吸引而聚集在一起,使 ILs 内部出现由阳离子头与阴离子聚集在一起组成的极性区和由烷基链聚集在一起组成的非极性区,两种区域共同组成 ILs 的介观相

(mesophases) 结构^[62, 63]。起初人们以为只有碳数达到 10 以上, ILs 中才有烷基链聚集的非极性区^[64], 后来 Triolo^[65] 利用 X 射线衍射分析发现 [C₄mim][BF₄] 在熔点以上也存在着极性和非极性分离区, 非极性区尺寸随碳数的增大而增大。Seduraman 等^[66] 通过计算机模拟提出了烷基链上 CH₂ 个数大于 3 的 ILs 结构示意图 (见图 4)。两相区的存在使得 ILs 整体留下很多空隙, 从而导致气体在其中溶解不会增加 ILs 的摩尔体积^[67]。ILs 的空隙管道还可以让小粒子在里面快速扩散, 大大提高了以 ILs 为介质的化学反应速率^[68, 69]。

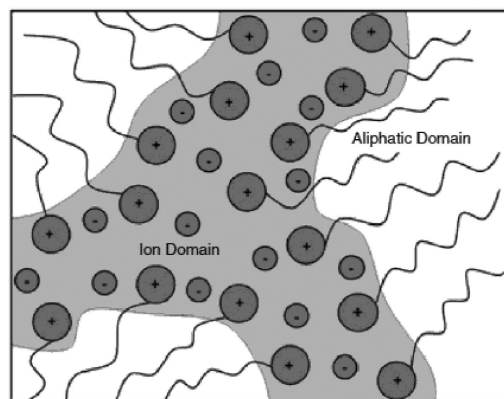


图 4 离子液体的结构示意图^[66]

Figure 4 Schematic model of the two domains that can be found in ILs

ILs 中极性区与非极性区间的微观相分离决定了极性、非极性和两亲性溶质在其中的溶解方式, 极性溶质可以溶解在极性区, 非极性溶质溶解在非极性区, 两亲性溶质溶解在极性区与非极性区之间^[70, 71]。与咪唑基 ILs 间没有强烈相互作用的聚合物, 在其中溶解主要靠碳氢链段间的范德华吸引来补偿分离 ILs 分子或离子所需要的能量。由于分离 ILs 分子 (ILs 中的分子并不以单个分子存在, 而是以多分子簇形式存在^[72]) 或离子需要的能量与阴阳离子间的静电作用和氢键作用密切相关, 阴阳离子间的作用力越强, 分离它们所需的能量越高, 与 ILs 间没有强烈相互作用的聚合物在 ILs 中的溶解性就越差。

当聚合物与咪唑基 ILs 间的相互作用不能补偿分离咪唑基 ILs 分子或离子所需的能量时, 往往需要外界升温才能达到溶解的目的, 但当温度降低时, 聚合物会重新从溶剂中析出, 发生高临界溶液温度 (UCST) 型相分离。Crosthwaite 等^[73] 通过研究咪唑基 ILs 与醇的相行为时发现, 随着咪唑基阳离子烷基链长度的增加, 正丁醇与 ILs 共混物的 UCST 相分离温度降低, Crosthwaite 认为这是咪唑阳离子与醇烷基间的范德华作用力增强的结果。聚 N-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAm) 在水中会由于氢键作用而表现出 LCST 型相分离行为, 而 Watanabe 等^[11] 研究发现 PNIPAm 在 [C₂mim][Tf₂N] 中却表现出 UCST 型相分离。这主要是由于 PNIPAm 与 [C₂mim][Tf₂N] 之间的作用力主要为范德华力, 两者之间的作用难以补偿分离 [C₂mim][Tf₂N] 分子或离子所需的能量, 随着温度的降低, 两者的相容性降低, 发生 UCST 相分离。

PEO 分子链段中既有作为氢键受体的 O 原子也有引起色散力作用的疏水单元 CH₂—CH₂, 所以 PEO 与咪唑基 ILs 之间也会存在两种相互作用, 即 O 与阳离子 (特别是 C2 位) 上的氢的氢键作用和 CH₂—CH₂ 与咪唑阳离子上烷基链间的范德华力作用。咪唑阳离子上烷基链与 CH₂—CH₂ 间的范德华力作用会使 PEO 与咪唑基 ILs 间具有更好相容性。分子动力学模拟^[74] 显示 PEO 分子链段在 [C₄mim][PF₆] 中比在 [C₂mim][PF₆] 中更为扩展。Rodriguez 等^[75] 发现, [C_nmim]Cl 与 PEO 在 100 °C 下可形成两相液体混合物, PEO 富相中 [C_nmim]Cl 的含量随咪唑阳离子烷基链长度的增加而增加, 这主要是由于烷基链长度的增加增强了阳离子与 PEO 间的范德华力作用, 从而使两者间的相容性增加了。Lee 和 Lodge 等^[59] 发现, PEO/[C_nmim][BF₄] 存在着 LCST 相分离现象, 相分离温度随 [C_nmim]⁺ 烷基链长度的增加升高, 这来自两方面的原因: (1) 烷基链增长, 使阴阳离子间的作用力 (静电、氢键作用) 降低, 便于阳离子与阴离子脱离并与 PEO 链段上的氧原子形成氢键; (2) 烷基链增长使 [C_nmim]⁺ 的范德华作用力

增强,增加了 $[C_{nmim}]^+$ 与 CH_2-CH_2 链段间的作用。因此可以认为PEO在咪唑基ILs中溶解性的增加是氢键和范德华力的共同作用的结果。

3 结束语

综合上述分析,咪唑基阳离子上取代烷基链个数和长度的变化和阴离子种类的变化都会引起其内部静电作用、氢键作用、 $\pi-\pi$ 作用和范德华作用的变化。这些作用力在变化过程中并不是孤立的,导致静电作用降低的因素往往也同时会导致氢键作用的降低;阴离子和阳离子尺寸的增加会使范德华作用力增加,但同时会降低静电作用、氢键作用和 $\pi-\pi$ 作用。考虑聚合物在咪唑基ILs中的溶解时必须根据聚合物与咪唑基ILs间的具体相互作用力而具体分析。

通过总结咪唑基ILs内部不同相互作用力对聚合物在其中的溶解情况,可以得到,与咪唑基ILs没有强烈相互作用的聚合物在咪唑基ILs中溶解时,主要靠的是两者间范德华力作用,咪唑基ILs阴阳离子间的作用力(静电作用、氢键作用)越强,聚合物在其中的溶解性越差,且较容易出现UCST型相分离现象;电解质和聚电解质在咪唑基ILs中溶解主要受阴离子影响,在由强静电作用阴离子组成的咪唑基ILs中溶解性较好;链段含有氢键供体基团的聚合物可以与阴离子形成氢键,从而达到溶解的目的,阴离子形成氢键能力越强,此类聚合物在咪唑基ILs中的溶解性越好;含有氢键受体基团的聚合物可以与咪唑阳离子C2上的氢形成氢键作用而溶解,此时,阴阳离子间的相互作用越弱,聚合物在其中的溶解性越好,升高温度一般会导致LCST型相分离;含有 π 结构基团的聚合物可以因 $\pi-\pi$ 相互作用而溶解在咪唑基ILs中,它们之间的 $\pi-\pi$ 相互作用会使两者的混合熵(ΔS)为负,升高温度容易发生LCST型相分离。

参考文献:

- [1] Weingaertner H. *Angew Chem Int Ed* 2008, 47(4): 654~670.
- [2] Welton T. *Chem Rev*, 1999, 99(8): 2071~2083.
- [3] Lu J M, Yan F, Texter J. *Prog Polym Sci* 2009, 34(5): 431~448.
- [4] Wasserscheid P, Keim W. *Angew Chem Int Ed* 2000, 39(21): 3773~3789.
- [5] Huddleston J G, Willauer H D, Swatoski R P, Visser A E, Rogers R D. *Chem Commun*, 1998(16): 1765~1766.
- [6] Swatoski R P, Spear S K, Holbrey J D, Rogers R D. *J Am Chem Soc* 2002, 124(18): 4974~4975.
- [7] Ohno H, Fukaya Y. *Chem Lett*, 2009, 38(1): 2~7.
- [8] Fujita K, MacFarlane D R, Forsyth M, Yoshizawa-Fujita M, Murata K, Nakamura N, Ohno H. *Biomacromolecules* 2007, 8(7): 2080~2086.
- [9] Hagiwara R, Ito Y. *J Fluorine Chem*, 2000, 105(2): 221~227.
- [10] Ma H Y, Wan X H, Chen X F, Zhou Q F. *Polymer*, 2003, 44(18): 5311~5316.
- [11] Ueki T, Watanabe M. *Chem Lett*, 2006, 35(8): 964~965.
- [12] Lachwa J, Szydlowski J, Najdanovic-Visak V, Rebelo L P N, Seddon K R, da Ponte M N, Esperanca J, Guedes H J R. *J Am Chem Soc* 2005, 127(18): 6542~6543.
- [13] Tsuda R, Kodama K, Ueki T, Kokubo H, Imabayashi S, Watanabe M. *Chem Commun*, 2008(40): 4939~4941.
- [14] Winterton N. *J Mater Chem*, 2006, 16(44): 4281~4293.
- [15] Flory P J. *J Chem Phys*, 1942, 10(1): 51~61.
- [16] Huggins M L. *J Am Chem Soc* 1942, 64: 1712~1719.
- [17] Swiderski K, McLean A, Gordon C M, Vaughan D H. *Chem Commun*, 2004(19): 2178~2179.
- [18] Lee S H, Lee S B. *Chem Commun*, 2005(27): 3469~3471.
- [19] Chiappe C, Malvaldi M, Pomelli C S. *Pure Appl Chem*, 2009, 81(4): 767~776.
- [20] Fukaya Y, Sugimoto A, Ohno H. *Biomacromolecules* 2006, 7(12): 3295~3297.
- [21] Fukaya Y, Hayashi K, Wada M, Ohno H. *Green Chem*, 2008, 10(1): 44~46.
- [22] Lungwitz R, Strehmel V, Spange S. *New J Chem*, 2010, 34(6): 1135~1140.
- [23] Muldoon M J, Gordon C M, Dunkin I R. *J Chem Soc Perkin Trans 2* 2001(4): 433~435.
- [24] Crowhurst L, Mawdsley P R, Perez Arlandis J M, Salter P A, Welton T. *PCCP*, 2003, 5(13): 2790~2794.
- [25] Persson I. *Pure Appl Chem*, 1986, 58(8): 1153~1161.
- [26] Laurence C, Nicolet P, Helbert M. *J Chem Soc Perkin Trans 2*, 1986(7): 1081~1090.

- [27] Nicolet P, Laurence C. *J Chem Soc Perkin Trans 2*, 1986(7); 1071 ~ 1079.
- [28] Carmichael A J, Seddon K R. *J Phys Org Chem*, 2000, 13(10); 591 ~ 595.
- [29] Reichardt C. *Green Chem*, 2005, 7(5); 339 ~ 351.
- [30] Lays J, Wubbenhorst M, Menon C P, Rajesh R, Thoen J, Glorieux C, Nockemann P, Thijs B, Binnemans K, Longuemart S. *J Chem Phys*, 2008, 128(6).
- [31] Talaty E R, Raja S, Storhaug V J, Dolle A, Carper W R. *J Phys Chem B*, 2004, 108(35); 13177 ~ 13184.
- [32] Urahata S M, Ribeiro M C C. *J Chem Phys*, 2004, 120(4); 1855 ~ 1863.
- [33] Ueno K, Tokuda H, Watanabe M. *PCCP*, 2010, 12(8); 1649 ~ 1658.
- [34] Takada A, Imaichi K, Kagawa T, Takahashi Y. *J Phys Chem B*, 2008, 112(32); 9660 ~ 9662.
- [35] Chen Y, Zhang Y M, Ke F Y, Zhou J H, Wang H P, Liang D H. *Polymer*, 2011, 52(2); 481 ~ 488.
- [36] Susan M A, Kaneko T, Noda A, Watanabe M. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(13); 4976 ~ 4983.
- [37] Snedden P, Cooper A I, Scott K, Winterton N. *Macromolecules*, 2003, 36(12); 4549 ~ 4556.
- [38] Marcella R, de Geus M, Mecerreyes D, Duxbury C J, Koning C E, Heise A. *Eur Polym J*, 2006, 42(6); 1215 ~ 1221.
- [39] Hardacre C, Holbrey J D, McMath S E J, Bowron D T, Soper A K. *J Chem Phys*, 2003, 118(1); 273 ~ 278.
- [40] Perrier S, Davis T P, Carmichael A J, Haddleton D M. *Eur Polym J*, 2003, 39(3); 417 ~ 422.
- [41] Chiappe C, Pieraccini D. *J Phys Chem A*, 2006, 110(14); 4937 ~ 4941.
- [42] Dupont J. *J Braz Chem Soc*, 2004, 15(3); 341 ~ 350.
- [43] Bradley A E, Hardacre C, Holbrey J D, Johnston S, McMath S E J, Nieuwenhuyzen M. *Chem Mater*, 2002, 14(2); 629 ~ 635.
- [44] Bini R, Bortolini O, Chiappe C, Pieraccini D, Siciliano T. *J Phys Chem B*, 2007, 111(3); 598 ~ 604.
- [45] Suarez P A Z, Einloft S, Dulius J E L, de Souza R F, Dupont J. *J Chim Phys*, 1998, 95(7); 1626 ~ 1639.
- [46] Yoon J, Lee H J, Stafford C M. *Macromolecules*, 2011, 44(7); 2170 ~ 2178.
- [47] Remsing R C, Swatloski R P, Rogers R D, Moyna G. *Chem Commun*, 2006(12); 1271 ~ 1273.
- [48] Sashina E S, Novoselov N P, Kuzmina O G, Troshenkova S V. *Fibre Chem*, 2008, 40(3); 270 ~ 277.
- [49] Sashina E S, Novoselov N P, Russ J. *Gen Chem*, 2009, 79(6); 1057 ~ 1062.
- [50] Pinkert A, Marsh K N, Pang S S, Staiger M P. *Chem Rev*, 2009, 109(12); 6712 ~ 6728.
- [51] Xu A R, Wang J J, Wang H Y. *Green Chem*, 2010, 12(2); 268 ~ 275.
- [52] Erdmenger T, Haensch C, Hoogenboom R, Schubert U S. *Macromol Biosci*, 2007, 7(4); 440 ~ 445.
- [53] Zhang H, Wu J, Zhang J, He J S. *Macromolecules*, 2005, 38(20); 8272 ~ 8277.
- [54] Zhang J M, Zhang H, Wu J, Zhang J, He J S, Xiang J F. *PCCP*, 2010, 12(8); 1941 ~ 1947.
- [55] Tokuda H, Tsuzuki S, Susan M, Hayamizu K, Watanabe M. *J Phys Chem B*, 2006, 110(39); 19593 ~ 19600.
- [56] Lee H N, Lodge T P. *J Phys Chem Lett*, 2010, 1(13); 1962 ~ 1966.
- [57] Kodama K, Tsuda R, Niitsuma K, Tamura T, Ueki T, Kokubo H, Watanabe M. *Polym J*, 2011, 43(3); 242 ~ 248.
- [58] Holbrey J D, Reichert W M, Nieuwenhuyzen M, Sheppard O, Hardacre C, Rogers R D. *Chem Commun*, 2003(4); 476 ~ 477.
- [59] Rodrigues F, do Nascimento G M, Santos P S. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28(5); 666 ~ 669.
- [60] Ueki T, Watanabe M. *Langmuir*, 2007, 23(3); 988 ~ 990.
- [61] Ueno K, Inaba A, Ueki T, Kondoh M, Watanabe M. *Langmuir*, 2010, 26(23); 18031 ~ 18038.
- [62] Holbrey J D, Seddon K R. *J Chem Soc Dalton Trans*, 1999(13); 2133 ~ 2139.
- [63] Xiao D, Rajian J R, Cady A, Li S F, Bartsch R A, Quitevis E L. *J Phys Chem B*, 2007, 111(18); 4669 ~ 4677.
- [64] Holbrey J D, Reichert W M, Swatloski R P, Broker G A, Pitner W R, Seddon K R, Rogers R D. *Green Chem*, 2002, 4(5); 407 ~ 413.
- [65] Triolo A, Russina O, Bleif H-J, Di Cola E. *J Phys Chem B*, 2007, 111(18); 4641 ~ 4644.
- [66] Seduraman A, Klahn M, Wu P. *Calphad*, 2009, 33(3); 605 ~ 613.
- [67] Blanchard L A, Hancu D, Beckman E J, Brennecke J F. *Nature*, 1999 399(6731); 28 ~ 29.
- [68] Buzzeo M C, Klymenko E V, Wadhawan J D, Hardacre C, Seddon K R, Compton R G. *J Phys Chem B*, 2004, 108(12); 3947 ~ 3954.
- [69] Grodkowski J, Neta P, Wishart J F. *J Phys Chem A*, 2003, 107(46); 9794 ~ 9799.
- [70] Lopes J, Padua A A H. *J Phys Chem B*, 2006, 110(7); 3330 ~ 3335.
- [71] Kodama K, Nanashima H, Ueki T, Kokubo H, Watanabe M. *Langmuir*, 2009, 25(6); 3820 ~ 3824.
- [72] Dyson P J, Khalaila I, Luetgten S, McIndoe J S, Zhao D B. *Chem Commun*, 2004(19); 2204 ~ 2205.
- [73] Crosthwaite J M, Aki S, Maginn E J, Brennecke J F. *J Phys Chem B*, 2004, 108(16); 5113 ~ 5119.
- [74] Costa L T, Ribeiro M C C. *J Chem Phys*, 2006, 124(18).
- [75] Rodriguez H, Francisco M, Rahman M, Sun N, Rogers R D. *PCCP*, 2009, 11(46); 10916 ~ 10922.

Solubility of Polymers in Imidazolium Ionic Liquids

LIU Fu-yong, ZHANG Jin-ming, ZHANG Jun, ZHANG Bao-qing, LIU Chen-yang

(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, CAS Key Laboratory of Engineering Plastics,

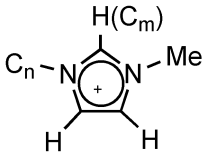
Joint Laboratory of Polymer Science and Materials, Institute of Chemistry,

The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Ionic liquids (ILs) have attracted considerable attention and are widely used in the field of polymer science because of their negligible volatility, thermal stability, non-flammability, and high ionic conductivity. There is no a common theory or method defining the solvation of ILs like that of molecular solvents because of the complexity of the interactions between anion and cation of ILs. The compatibility of polymer and ILs can not be easily characterized using commonly accepted parameters. In order to address some primary rules behind the solubility phenomenon of polymers in ILs, the effects of different interactions between anion and cation on the solubility of different kinds of polymers in imidazolium ILs were discussed based on four interactions.

Key words: Ionic liquids; Polymers; Interactions; Solvation properties; Compatibility

附录:



附图 1 咪唑基阳离子结构

Appendix figure 1 The structure of imidazolium cation

附表 1 本文引用的咪唑型 ILs 的命名

Appendix table 1 Ionic liquids and abbreviations

阳离子简写	名称
[C _n mim] ⁺	1- 烷基-3-甲基咪唑, n 为碳原子数
[C _n (C _m)mim] ⁺	C2 上的氢被烷基取代的 1-烷基-3-甲基咪唑
[Amim] ⁺	1- 烯丙基-3-甲基咪唑
[Aeim] ⁺	1- 烯丙基-3-乙基咪唑
阴离子简写	名称
[BF ₄] ⁻	四氟硼酸根
[BPh ₄] ⁻	四苯基硼酸根
[BETf] ⁻	二(五氟乙基磺酰基)亚胺
[CF ₃ CO ₂] ⁻	三氟乙酸根
[CF ₃ SO ₃] ⁻	三氟甲基硫酸酯
[HCO ₂] ⁻	甲酸根
[EtSO ₄] ⁻	硫酸乙基酯
[(MeO)(Me)PO ₂] ⁻	甲氧基-甲基-磷酸酯
[(MeO)(H)PO ₂] ⁻	甲氧基磷酸酯
[PF ₆] ⁻	六氟磷酸根
[Tf ₂ N] ⁻	二(三氟甲基磺酰基)亚胺

附表 2 本文引用的单体及聚合物的简写所对应的名称

Appendix table 2 Monomers and polymers (and their abbreviations)

简写	名称
BMA	甲基丙烯酸丁酯
BuVPBr	丁基乙烯基吡啶溴
NaPSS	聚苯乙烯磺酸钠
PAA	聚丙烯酸
PBzMA	聚甲基丙烯酸苄基酯
PEEGE	聚乙氧基乙基缩水甘油醚
PEGE	聚乙基缩水甘油醚
PEO	聚环氧乙烷
PGME	聚缩水甘油甲基醚
PMMA	聚甲基丙烯酸甲酯
PNIPAm	聚-N-异丙基丙烯酰胺
PPO	聚环氧丙烷
PVA	聚乙烯醇
St	苯乙烯
VCap	乙烯基己内酰胺
VIm	甲基乙烯基咪唑
VPy	乙烯基吡咯烷酮