

离子液体在原子转移自由基聚合中的应用

杜向阳,张丽芬,程振平*,朱秀林*

(苏州大学材料与化学化工学部高分子科学与工程系,苏州 215123)

摘要:随着人们环保意识的增强以及绿色化学概念的普及,离子液体由于其蒸汽压极低、不可燃、不挥发、稳定性好、电导率高、电化学窗口较宽、可设计性强等独特的优势,在化学催化、反应介质、萃取、电化学、新材料等众多领域受到研究者的广泛关注。本文主要从离子液体作为溶剂、配体、单体、以及回收利用催化剂四方面简述了离子液体在原子转移自由基聚合中的应用。

关键词:离子液体;原子转移自由基聚合;催化剂分离;催化剂循环利用;离子液体聚合物

引言

由于兼具传统自由基聚合单体适用范围广泛、反应条件温和与活性聚合可精确控制聚合物分子量等优点,原子转移自由基聚合^[1](Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP)自 1995 年问世以来,即成为高分子化学领域的研究热点。经过高分子化学家们不懈的努力与探索,先后发展了反向原子转移自由基聚合^[2](Reverse Atom Radical Polymerization, RATRP),正反向同时引发的原子转移自由基聚合^[3](Simultaneous Reverse and Normal Initiation ATRP, SR&NI ATRP),引发剂连续再生催化的原子转移自由基聚合^[4](Initiators for Continuous Activator Regeneration ATRP, ICAR ATRP),电子转移生成催化剂的原子转移自由基聚合^[5](Activator Generated by Electron Transfer for ATRP, AGET ATRP),电子转移再生催化剂原子转移自由基聚合^[6](Activators Regenerated by Electron Transfer for ATRP, ARGET ATRP)和无金属催化的原子转移自由基聚合^[7](Metal Free Atom Transfer Radical Polymerization)等多种基于 ATRP 的新方法。选择性地利用各种 ATRP 方法,可以很方便地合成各类功能性聚合物^[8]和各种指定结构^[9]的聚合物,如合成窄分子量分布的均聚物、带末端官能团聚合物、无规、嵌段及梯度共聚物、接枝及梳状聚合物、超支化聚合物等。因此,ATRP 一直以来被认为有着巨大的工业化应用前景。但由于 ATRP 采用过渡金属盐作为催化剂(无金属催化 ATRP 除外),一方面,过渡金属盐在有机溶剂中溶解性较差,要获得高效聚合需要加入大量的过渡金属催化剂或使用价格昂贵的高活性配体,增加了聚合反应成本;另一方面,过渡金属催化剂的使用不可避免地带来聚合物中金属催化剂的残留以及催化剂的有效而简便回收利用问题,这些不足严重制约了 ATRP 工业化的步伐。

离子液体是由有机阳离子和无机或有机阴离子组成的,在较低温度($<100^{\circ}\text{C}$)下呈液态的盐。离子液体^[10]具有:(1)蒸汽压低,甚至没有蒸汽压,不容易挥发,易回收;(2)热稳定性好,液体温度范围宽;(3)对无机物和有机物都具有较强的溶解能力,而且容易分离;(4)电导率高,具有较宽的电化学窗口;(5)可以通过对阴阳离子的合理设计,以满足不同的应用需要;(6)不易燃易爆,对水和空气性能稳定等独特的物理化学性质,与水、超临界 CO_2 并称为“三大绿色溶剂”,被广泛用于化学的各个领域。离子液体作为反应介质^[11],在有机合成^[12]、催化^[13]、高分子化学^[14]等领域得到了广泛的研究与应用。研究发现,以离子液体为聚合介质的 ATRP,聚合速率有显著的提高。近年来,将离子液体用于 ATRP 和分离回收催化

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.10.013

收稿:2015-06-23;修回:2015-07-01;

基金项目:国家自然科学基金(21174096);

作者简介:杜向阳(1990—),女,江苏南通人,硕士研究生,主要从事活性自由基聚合方面的研究工作;

* 通讯联系人, E-mail: chengzhenping@suda.edu.cn; xlzhu@suda.edu.cn.

剂得到广泛关注。

1 离子液体作为原子转移自由基聚合的溶剂

2000 年, Haddleton 等^[15]首先将离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 [BMIM][PF₆] 用做铜 (I) 催化的甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 单体的 ATRP 过程的溶剂, 聚合温度从 70℃ 到 30℃ 均能实现快速可控的聚合效果, 实验发现在获得分子量分布窄的聚合物的同时反应速率加快, 并且很容易将聚合物与催化剂分离。随后, 不少研究者对离子液体在 ATRP 中作为溶剂的使用进行了大量的研究。

Kubisa 等^[16]深入探究了丙烯酸酯类单体在离子液体 [BMIM][PF₆] 中的 ATRP, 考察了在离子液体 [BMIM][PF₆] 中的溶解度不同的丙烯酸酯类单体, 发现无论单体与离子液体是否互溶, 以离子液体为 ATRP 溶剂均有优势, 当然离子液体中的非均相聚合需要有效的搅拌。Matyjaszewski 等^[17]系统研究了 MMA 单体在不同阴离子的离子液体中的 ATRP 过程, 发现当有离子液体存在时, 铁盐催化的 MMA 的原子转移自由基聚合可以在不加有机配体的条件下进行; 而铜盐催化的 MMA 的原子转移自由基聚合, 当离子液体的阴离子为卤素或碳酸根时需要有机配体的存在, 当阴离子为磷酸根时可以不加有机配体。此外, 含催化剂的离子液体容易从聚合物中分离并可实现催化剂的再生。Matyjaszewski 还解释了离子液体中 ATRP 存在的引发效率低的问题。

Lai 等^[18]研究了 50℃ 时, 在不使用配体的条件下, 具有不同阴离子的离子液体 1-甲基咪唑乙酸盐 [MIM][CH₃COO], 1-甲基咪唑丙酸盐 [MIM][CH₃CH₂COO] 和 1-甲基咪唑丁酸盐 [MIM][CH₃CH₂CH₂COO] 中 MMA 的 ATRP, 发现不使用配体, 催化剂 CuBr 在这些离子液体中均有良好的溶解性, 动力学研究表明这些聚合反应均为“活性”/可控聚合, 聚合速率与离子液体中阴离子上取代基大小有关, 聚合速率常数为 $k_{app}([MIM][CH_3COO]) > k_{app}([MIM][CH_3CH_2COO]) > k_{app}([MIM][CH_3CH_2CH_2COO])$ 。Lu 等^[19]利用氯甲基化交联聚苯乙烯负载 CuCl₂ 催化剂在离子液体 1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐, [C₈mim][PF₆] 中进行了 MMA 的反向 ATRP。对比于其它离子液体 (如 1-己基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐, [C₆mim][BF₄]; 1-辛基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐, [C₈mim][BF₄]; 1-十二烷基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐, [C₁₂mim][BF₄]) 或 DMF 作溶剂, 较低温度 (50℃ 和 60℃) 下在 [C₈mim][PF₆] 中, 催化体系的溶解性和聚合反应的可控性最佳, 且催化剂和离子液体可以回收再利用。Wang 等^[20]以 CCl₄ 为引发剂, FeCl₃·6H₂O 为催化剂实现了 MMA 在基于离子液体的微乳液聚合中的 ICAR ATRP。Chen 等^[21]将三种离子液体 [C₁₂mim][BF₄], 1-辛基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 ([Omim][BF₄]) 和 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 ([Bmim][PF₆]) 用作 CuBr₂/五甲基二乙烯三胺 (PMDETA) 为催化剂催化的丙烯酸乙酯 (EA) 的反向 ATRP 中。比较这三种离子液体中的聚合反应发现, 在 [C₁₂mim][BF₄] 中的聚合反应不仅聚合物的分子量可控和分子量分布窄, 而且聚合速率更快。Chen 等^[22]首次研究了 70℃ 时无配体存在下, 丙烯腈 (AN) 在离子液体 1-甲基咪唑乙酸盐 ([Mim][AT]), 1-甲基咪唑戊酸盐 [Mim][VT] 和 1-甲基咪唑己酸盐 [Mim][CT] 中 FeBr₂ 催化的 ATRP。研究结果表明, 这些聚合反应过程均可控, 且聚合速率常数大小关系为 $k_p([Mim][AT]) > k_p([Mim][VT]) > k_p([Mim][CT])$ 。在 [Mim][AT] 中 AN 的聚合反应 ([AN]:[FeBr₂]:[EBiB]=200:2:1), 不仅产物分子量和分子量分布可控性良好, 而且聚合速率快。反应结束后, 通过离心和过滤很容易将聚合物从反应体系中分离出来, 且离子液体和 FeBr₂ 均可回收再利用。随后, Chen 等^[23]在先前工作的基础上不加配体, 研究了 65℃ 时, 离子液体 1-甲基咪唑乙酸盐 ([Mim][AT]), 1-甲基咪唑丙酸盐 ([Mim][PT]) 和 1-甲基咪唑丁酸盐 ([Mim][BT]) 中, 以抗坏血酸为还原剂、溴化铁 (FeBr₃) 为催化剂, α-溴代异丁酸乙酯 (EBiB) 引发丙烯腈 (AN) 单体的 AGET ATRP。不管是排除氧气还是在有限氧气存在下, 该聚合反应均可控, 只是有氧环境中的聚合速率稍慢。AN 在这三种离子液体中的表观速率常数为 $k_{app}([Mim][AT]) > k_{app}([Mim][PT]) > k_{app}([Mim][BT])$ 。通过对聚合物的端基进行分析和与 MMA 进行嵌段共聚证明了聚合的活性特征, 三种离子液体和催化剂

FeBr_3 均可回收利用,且不影响聚合的活性特征。

最近,Wang 等^[24]在离子液体 $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ 中以 TiO_2 为光引发剂, $\text{CuBr}_2/\text{PMDETA}$ 为催化剂成功实现了室温下光引发的 MMA 单体的 ATRP 聚合。不仅获得“活性”可控的聚合物,还可以通过控制光的开关控制聚合的进行与停止。

众多的研究发现,离子液体作为 ATRP 的聚合溶剂,不仅提高了催化剂的活性(如聚合温度降低、聚合速率加快),而且一些实验实现了聚合物中催化剂的分离和循环利用,降低了反应成本。

2 离子液体作为原子转移自由基聚合的配体

离子液体在原子转移自由基聚合中作为配体使用一般有两类,一类是离子液体未经太多修饰,实验发现可以作为新型配体使用;另一类是预先设计通过合成将 ATRP 中的常见配体通过共价键作用接在离子液体上,通过后修饰使得离子液体成为配体。

Yan 等^[25]合成了一系列咪唑类型的碱性离子液体,如图 1 所示,如氢氧化 1-丁基-3-甲基咪唑盐 $[\text{Bmim}][\text{OH}]$ 、1-丁基-3-甲基咪唑磷酸盐 $[\text{Bmim}][\text{PO}_4]$ 、1-丁基-3-甲基咪唑碳酸盐 $[\text{Bmim}][\text{CO}_3]$ 、1-丁基-3-甲基咪唑碳酸氢盐 $[\text{Bmim}][\text{HCO}_3]$,用作铁盐催化的 MMA 单体 AGET ATRP 的本体和溶液聚合的配体。催化剂量的碱性离子液体可以提高引发效率(0.87~0.91)和聚合速率,获得分子量可控、窄分子量分布的聚合物,通过扩链反应证明了碱性离子液体存在下聚合的“活性”特征。实验证明,这些碱性离子液体可以作为铁盐催化的 AGET ATRP 的新型配体。

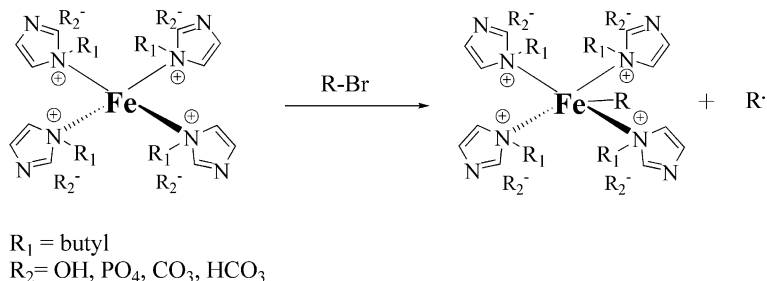


图 1 碱性离子液体作为配体与铁盐络合为催化剂

Figure 1 Basic ionic liquids used as ligands coordinated with iron to form catalysts

Yan 等^[26]还通过对离子液体进行修饰合成了新的离子液体 BPYP- $[\text{MIM}]\text{Br}$ 和 BPYP- $[\text{MIM}]\text{PF}_6$,如图 2 所示,将其用于 CuCl_2 催化的 MMA 的 AGET ATRP,这两种离子液体在作为微乳液聚合表面活性剂使用的同时可以作为 ATRP 的配体,与常规配体 BPMOA 相比,该离子液体配体提高了聚合速率并且可以得到分子量分布窄的聚合物。

3 用 ATRP 方法制备聚离子液体

基于离子液体极低的蒸汽压、离子电导率高等独特的性质,研究者们设计并合成了一类新型的功能性高分子材料——离子液体型聚合物,离子液体型聚合物与常见的中性聚合物材料相比具有很多独特的性质,如离子电导率高、化学稳定性和热稳定性好、溶解性可调节等,在化学、材料、太阳能电池、聚合物电池、光敏元件、传感元件等多个领域有着广阔的应用前景。如作为氮掺杂的微/介孔碳材料前驱体、乳液聚合的稳定剂、功能性表面活性剂、离子液体凝胶聚电解质等。Yan 等很多研究者^[27]就该部分工作已经进行了很好的综述。

利用 ATRP 方法对聚合反应的控制性,可以制备分子量可控和窄分子量分布的离子液体聚合物。Matyjaszewski 等^[28]利用 ARGET ATRP 方法对离子液体单体进行聚合,如图 3 所示,得到精确控制的聚离子液体。所需催化剂铜盐含量很低,可以低于 50ppm。利用 ARGET ATRP 成功制得 AB 双嵌段、

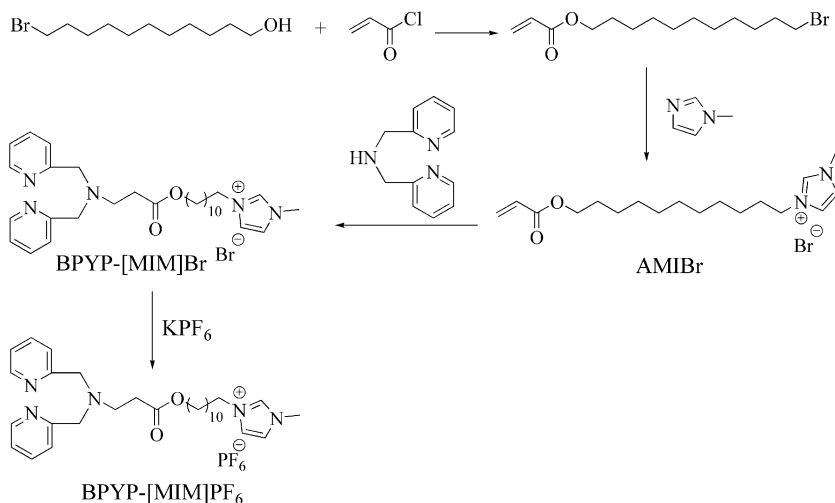


图 2 离子液体 BPYP-[MIM]Br 和 BPYP-[MIM]PF₆ 的合成路线

Figure 2 Synthetic route of ionic liquid BPYP-[MIM]Br and BPYP-[MIM]PF₆.

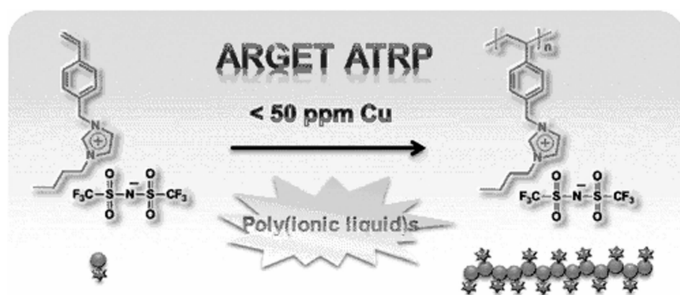


图 3 利用 ARGET ATRP 方法制备聚离子液体

Figure 3 Synthesis of poly (ionic liquid)s by ARGET ATRP

ABA 三嵌段的离子液体嵌段共聚物。

如图 4 所示, Liu 等^[29]制备了二氧化硅纳米球, 在纳米微球表面修饰 ATRP 引发剂, 利用 ATRP 方法对离子液体单体进行聚合, 通过“混合相倒置”制得一系列新型带正电的杂化膜, 这些杂化薄膜具有很高的稳定性。

4 利用离子液体回收利用 ATRP 催化剂

ATRP 中, 催化剂和配体的大量使用一方面增加了使用成本, 另一方面, 催化剂金属络合物与产物分离困难, 过渡金属络合物催化剂容易与聚合物共沉淀, 残留在聚合物中的过渡金属络合物会使聚合物带有颜色, 并且使得聚合物有一定的毒性, 限制了聚合物的应用。因此, 无论是从美观的角度、安全性的角度, 还是从节约成本的角度, 降低过渡金属络合物催化剂在聚合物中的残留量、分离回收和循环使用过渡金属络合物催化剂都具有重要意义。

过渡金属络合物催化剂在传统有机合成和 ATRP 中的分离回收已经得到了较为广泛的研究。最初的研究^[15,17]是利用过渡金属催化剂在离子液体中良好的溶解性以及一些单体在离子液体中溶解性较差进行的, 通过使用第三种有机溶剂后处理洗脱的方式, 分离聚合物中的催化剂。这种方法后处理需要使用大量的溶剂, 聚合物中催化剂残留量不能达到理想效果, 催化剂不能有效重复使用, 操作繁琐, 增加了成本。

Shen 等^[30]将配体 *N,N,N',N'*-四乙基二乙基三胺 (TEDETA) 修饰到离子液体 3-丁基咪唑四氟

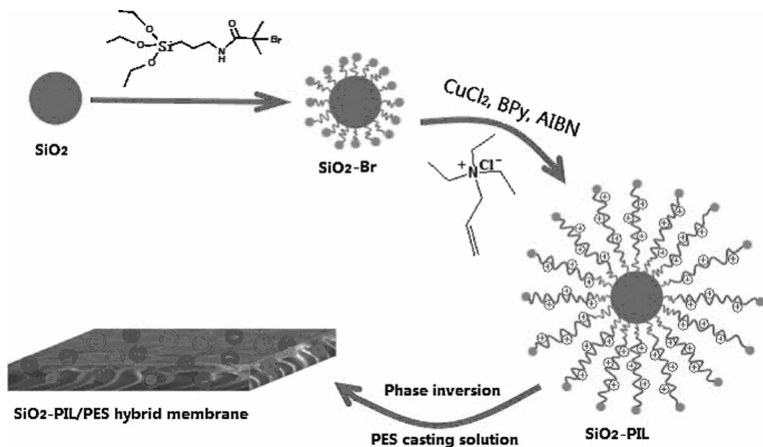


图 4 利用 ATRP 方法制备聚离子液体材料的过程

Figure 4 Process of poly (ionic liquid)s materials prepared by ATRP

硼酸盐(BITT)上,形成新的含配体的离子液体 TEDETA-BITT,如图 5 所示。该离子液体 TEDETA-BITT 络合催化剂后不溶于单体 MMA 与甲苯的混合溶液,但可以很容易地分散在反应介质中。聚合反应在 60℃下可控地进行,得到引发效率高和分子量分布窄($M_w/M_n=1.2\sim1.4$)的聚合物。停止搅拌,催化剂沉淀在反应瓶底部,很容易与聚合物分离。催化剂活化后即可进行下一次聚合。聚合物中催化剂的残留量在 50ppm~100ppm,向聚合物溶液中加入少量硅胶可以进一步降低催化剂残留量到 30ppm。

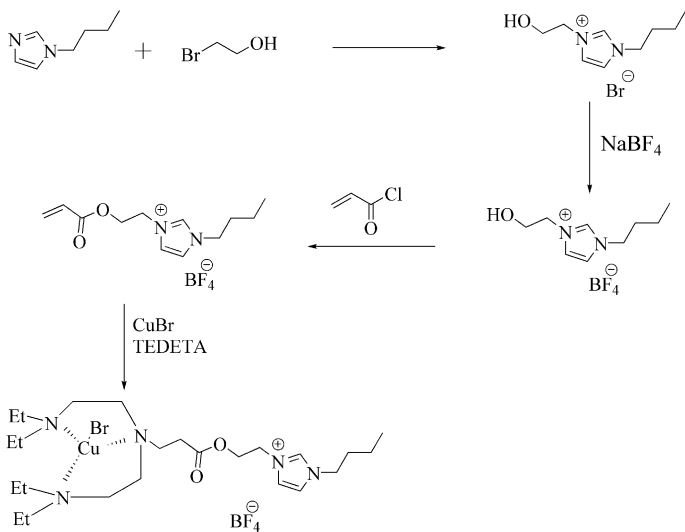


图 5 离子液体 BTEDETA-BITT 的合成路线

Figure 5 Synthetic route of ionic liquid TEDETA-BITT

Yan 等^[26]成功实现了 MMA 单体基于离子液体的微乳液聚合的催化剂回收利用,如图 6 所示,聚合后聚合液倒入大量甲醇中,聚合物 PMMA 沉淀析出,抽滤后,聚合物用甲醇多次洗涤,收集滤液甲醇旋蒸后即可得到含催化剂的离子液体,催化剂活性无明显降低,催化剂使用 5 次聚合控制性仍保持较好。

Cheng 等^[31]率先采用基于温敏性离子液体的温控相分离催化(Thermo-regulated Phase Separable Catalysis, TPSC)方法,结合均相催化与非均相分离的优点,原位实现了聚合物中过渡金属催化剂的高效分离与多次重复循环利用。体系以苯乙烯(St)为代表性单体,以水合氯化铜($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)为催化剂,三(2-吡啶基甲基)胺(TPMA)为配体, α -溴代异丁酸乙酯(EBiB)为引发剂,葡萄糖为还原剂,由离子液体 $[\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{16}\text{N}^+\text{Et}_3][\text{CH}_3\text{SO}_3^-]$ (MPEG₇₅₀NIL)、甲苯与正庚烷组成混合溶剂,成功构建了温控

相分离催化 AGET ATRP。如图 7 所示,该体系实现了在反应温度(100℃)下均相催化聚合,仅需降低温度到室温,聚合体系即可分为两相:上层为聚合物溶液,下层为含催化剂的离子液体,通过简单地倾析即可将催化剂与聚合物分离,并且下层含催化剂的离子液体可回收再次循环使用。即使循环使用 5 次,铜催化剂也无明显损失。此外,该体系可得到分子量可控、分子量分布窄的聚合物,通过聚合动力学、大分子质谱与扩链反应证明了该体系的“活性”/可控聚合特征。同时该体系还成功地拓展到甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯以及丙烯酸丁酯等单体的可控聚合中,适用的单体聚合面宽,且催化体系可以在有限的空气氛围下实现升温均相聚合、降温实现催化剂原位分离及回收利用,操作简单方便。

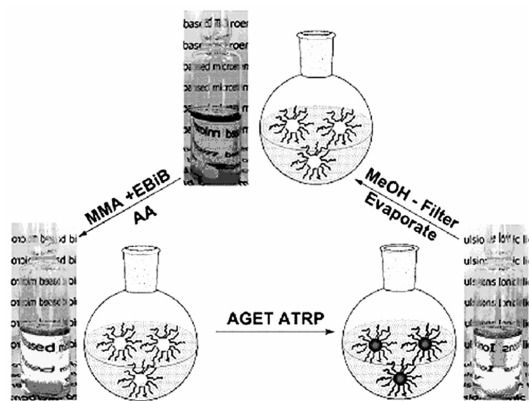


图 6 基于离子液体的微乳液聚合的催化剂回收利用过程

Figure 6 Catalyst recovery and reuse process of ionic liquid-based microemulsion AGET ATRP

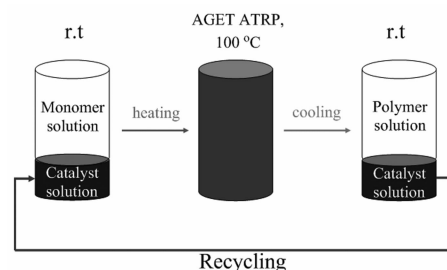


图 7 基于温敏性离子液体温控相分离催化的 AGET ATRP 示意图

Figure 7 General principle of thermo-regulated phase separable catalysis (TPSC) based AGET ATRP

5 结论

综上所述,过去的十几年里,离子液体在 ATRP 中的应用有了很大的进展。离子液体作为 ATRP 溶剂或配体使用,解决了传统 ATRP 中存在的催化剂分散性不好、聚合物与催化剂分离困难等问题,提高聚合速率,降低聚合温度,使得很多聚合反应可以在较低温度下进行。此外,离子液体用于 ATRP 催化剂的分离与循环利用也有了快速的发展,可以有效降低聚合物中催化剂残留,并实现催化剂的多次循环利用。通过设计合成出的离子液体单体可以参与 ATRP 得到各种离子液体型聚合物,制备出各种新型的功能高分子材料,在化学、材料、太阳能电池、聚合物电池、光敏元件、传感元件等多个领域有着广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] Wang J S, Matyjaszewski K. J Am Chem Soc, 1995, 117: 5614~5615.
- [2] (a) Xia J, Matyjaszewski K. Macromolecules, 1997, 30: 7692~7696; (b) Zhu S, Wang W, Tu W, Yan D. Acta Polymerica, 1999, 267~269; (c) Li P, Qiu K Y. Macromolecules, 2002, 35: 8906~8908.
- [3] Gromada J, Matyjaszewski K. Macromolecules, 2001, 34: 7664~7671.
- [4] (a) Matyjaszewski K, Jakubowski W, Min K, Tang W, Huang J, Braunecker W A. Proc Natl Acad Sci, 2006, 103: 15309~15314; (b) Zhang L F, Miao J, Cheng Z P, Zhu X L. Macromol Rapid Commun, 2010, 31: 275~280; (c) Mukumoto K, Wang Y, Matyjaszewski K. ACS Macro Lett, 2012, 1: 599~602; (d) Plichta A, Li W, Matyjaszewski K. Macromolecules, 2009, 42: 2330~2332.
- [5] (a) Jakubowski W, Matyjaszewski K. Macromolecules, 2005, 38: 4139~4146; (b) Jakubowski W, Matyjaszewski K. Angew Chem Int Ed, 2006, 45: 4482~4486.
- [6] Jakubowski W, Min K, Matyjaszewski K. Macromolecules, 2006, 39: 39~45.
- [7] (a) Treat N J, Sprafke H, Kramer J W, Clark P G, Barton B E, Alaniz J R, Fors B P, Hawker C J. J Am Chem Soc, 2014, 136: 16096~16101; (b) Pan X C, Lamson M, Yan J J, Matyjaszewski K. ACS Macro Lett, 2015, 4: 192~196.

- [8] (a) Coessens V, Pintauer T, Coessens V, Pintauer T, Matyjaszewski K. Prog Polym Sci, 2001, 26: 337~377; (b) Tsarevsky N V, Matyjaszewski K. Chem Rev, 2007, 107: 2270~2299.
- [9] (a) Xia J, Zhang X, Matyjaszewski K. Macromolecules, 1999, 32: 4482~4484; (b) Qin S, Saget J, Pyun J, Jia S, Kowalewski T. Macromolecules, 2003, 36: 8969~8977; (c) Aimi J, McCullough L A, Matyjaszewski K. Macromolecules, 2008, 41: 9522~9524; (d) Matyjaszewski K, Davis D. Adv Polym Sci, 2004, 159: 1~169.
- [10] Rogers R D, Zhang S, Wang J. Sci China Chem, 2012, 55: 1475~1477.
- [11] Hallett J P, Welton T. Chem Rev, 2011, 111: 3508~3576.
- [12] Kubisa P. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2005, 43: 4675~4683.
- [13] (a) Liu S, Xiao J. J Mol Catal A: Chem, 2007, 270: 1~43; (b) Zhang Q, Zhang S, Deng Y. Green Chem, 2011, 13: 2619.
- [14] (a) Kubisa P. Prog Polym Sci, 2004, 29: 3~12; (b) Kubisa P. Prog Polym Sci, 2009, 34: 1333~1347; (c) Lu J, Yan F, Texter J. Prog Polym Sci, 2009, 34: 431~448; (d) Mallakpour S, Rafiee Z. J. Polym Environ, 2011, 19: 447~484.
- [15] Carmichael A J, Haddleton D M, Bon S A F, Seddon K R. Chem Commun, 2000, 14: 1237~1238.
- [16] Biedroń T, Kubisa P. Macromol Rapid Commun, 2001, 15: 1237~1242.
- [17] Sarbu T, Matyjaszewski K. Macromol Chem Phys, 2001, 17: 3379~3391.
- [18] Lai G Q, Ma F M, Hu Z Q, Qiu H Y, Jiang J X, Wu J R. Chin Chem Lett, 2007, 5: 601~604.
- [19] Li N, Lu J, Xu Q, Xia X, Wang L. J Appl Polym Sci, 2007, 6: 3915~3919.
- [20] Wang G, Lu M, Wu H. Polymer, 2012, 5: 1093~1097.
- [21] Chen H, Liang Y, Wang M, Lv P, Xuan Y. Chem Eng J, 2009, 2: 297~301.
- [22] Hou C, Qu R, Sun C, Ji C, Wang C, Ying L, Jiang N. Polymer, 2008, 16: 3424~3427.
- [23] Chen H, Liang Y, Liu D, Tan Z, Zhang S. Mater Sci Eng C 2010, 4: 605~609.
- [24] Wang G X, Lu M, Hou Z H, Yang C A, Liang E X, Liu L C, Xu Y X. J Polym Res, 2015, 4: 1~6.
- [25] Deng Z J, Guo J N, Qiu L H, Zhou Y X, Yan F. Polym Chem, 2012, 9: 2436~2443.
- [26] Zhou Y X, Qiu L H, Deng Z J, Texter J, Yan F. Macromolecules, 2011, 20: 7948~7955.
- [27] Lu J M, Yan F, Texter J. Prog Polym Sci, 2009, 34: 431~448.
- [28] He H, Luebke D, Nulwala H, Matyjaszewski K. Macromolecules, 2014, 19: 6601~6609.
- [29] Yu L, Zhang Y, Wang Y, Zhang H, Liu J. J Hazardous Mater, 2015, 287: 373~383.
- [30] Ding S J, Radosz M, Shen Y Q. Macromolecules, 2005, 14: 5921~5928.
- [31] Du X Y, Pan J L, Chen M T, Zhang L F, Cheng Z P, Zhu X L. Chem Commun, 2014, 66: 9266~9269.

Application of Ionic Liquid in Atom Transfer Radical Polymerization

DU Xiang-yang, ZHANG Li-fen, CHENG Zhen-ping*, ZHU Xiu-lin*

(Department of Polymer Science and Technology, College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123, China)

Abstract: As increase of people's awareness of environmental protection and population of the concept of green chemistry, the application of ionic liquids in chemical catalysis, reaction medium, extraction, electrochemistry, novel materials and many areas have attracted researchers' widespread attentions and investigations. Because ionic liquids have unique physical and chemical properties, such as very low vapor pressure, nonflammable, non-volatile, good stability, high conductivity, wide electrochemical window, strong designability and so on. In this article, we reviewed the application of ionic liquids in atom transfer radical polymerization from the aspect of ionic liquid used as solvent, ligand, monomer and used to recover catalysts.

Key words: Ionic liquid; Atom transfer radical polymerization (ATRP); Catalyst separation; Catalyst recycle and reuse; Poly (ionic liquid)