

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.12.027

超支化聚合离子液体的应用研究进展

程曼芳, 王文清, 柳泽宇, 王景红, 雷良才, 李海英

(辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 辽宁抚顺 113001)

摘要: 超支化聚合离子液体 (HPILs) 拥有特殊的三维空间结构, 从而表现出独特的化学和物理性质, 引起了研究者的广泛兴趣。对 HPILs 领域的最新研究进展进行了总结, 重点介绍了 HPILs 在热固性材料改性、金属纳米材料制备、聚合物电解质制备、工业废水净化、超分子体系制备等方面的应用。此外, 对 HPILs 的发展前景进行了展望。

关键词: 超支化聚合物; 聚合离子液体; 超支化聚合离子液体; 高分子合成; 高分子应用

中图分类号: TQ317 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)12-0140-04

Progress in Applications of Hyper-branched Polymeric Ionic Liquid

Cheng Manfang, Wang Wenqing, Liu Zeyu, Wang Jinghong, Lei Liangcai, Li Haiying

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

Abstract : Hyper-branched polymeric ionic liquids (HPILs) have attracted extensive research interest due to their special three-dimensional structure which exhibits some special chemical and physical properties. The recent research in this field was summarized and the emphasis was placed on the application of HPILs in the modification of thermosetting materials, preparation of metal nano-materials, preparation of polymer electrolyte, purification of wastewater, preparation of supra-molecular system and et al. In addition, the research prospects of HPILs were prospected.

Keywords : hyper-branched polymer ; polymeric ionic liquid ; hyper-branched polymeric ionic liquid ; polymer synthesis ; polymer applications

1952 年 P. J. Flory^[1] 首次提出了超支化聚合物的概念, 1988 年杜邦公司研究员 Y. H. Kim 等^[2] 第一次合成了高度支化的可溶性聚苯乙烯, 此后超支化聚合物开始引起了研究者的兴趣。由于分子构型为三维球形空间结构, 因而分子链不易缠结, 使得超支化聚合物具有溶解性高、熔融黏度低及流动性好等优点^[3-4]。超支化聚合物的端基拥有大量可被修饰的活性官能团, 因此为进一步制备结构更加复杂的聚合物提供了条件^[5-9]。

聚合离子液体 (PILs) 是通过共价键的方式将小分子离子液体 (ILs) 引至高分子链上的一种新型功能性材料。这种集离子液体与聚合物优异性能于一体的 PILs 具有较好的力学性能、稳定性及加工性等优点^[10-14]。由于超支化聚合物拥有可被修饰的活性端基, 因此能利用接枝或嵌段的方法将 PILs 链段^[15-17] 或离子基团^[18-20] 引入超支化聚合物中, 形成

具有不同拓扑结构的超支化聚合离子液体共聚物 (HPILs)。由于具有独特的空间结构和化学性质^[21-23], HPILs 能够在热固性材料改性、金属纳米材料制备、聚合物电解质制备、工业废水净化及超分子体系的制备等方面得到广泛的应用。

1 在热固性材料改性方面的应用

HPILs 的高度支化结构可表现出高相容性和反应性, 能够作为热固性材料的固化促进剂, 对环氧树脂的固化反应产生催化作用, 固化后的树脂具有较高的交联密度, 使得玻璃化转变温度 (T_g) 升高。

Chen Shiyuan 等^[24] 通过三羟甲基丙烷 (TMP) 与二羟甲基丙酸 (DMPA) 反应制得由羟基封端的超支化聚酯 (HBP), 接着与硫代乳酸 (MPA) 进行酯化反应制得含有硫醇端基的超支化聚酯 (THBP), 再在室温下经光诱导 ($\lambda=365\text{ nm}$) 引发 THBP 与 1-烯丙基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 (AMIMPF6)

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21544008)

通信作者: 李海英, 博士, 教授, 硕士生导师, 主要从事活性开环聚合与可控自由基聚合、有机/聚合物发光高分子材料等方面的研究

E-mail: haiying.li@hotmail.com

收稿日期: 2020-10-12

引用格式: 程曼芳, 王文清, 柳泽宇, 等. 超支化聚合离子液体的应用研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(12): 140-143.

Cheng Manfang, Wang Wenqing, Liu Zeyu, et al. Progress in the applications of hyper-branched polymeric ionic liquid[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(12): 140-143.

进行硫醇-烯点击反应,合成出了一种新型的超支化聚合离子液体 THBP-AMIMPF₆。将 THBP-AMIMPF₆ 加入脆性差且固化温度高的苯并恶唑/环氧树脂 (BA/EP) 热固性材料中^[25-28],能够降低 BA 开环反应温度、对 BA/EP 的固化反应可产生催化作用提高固化后树脂的韧性、强度及热稳定性。还可在硫醇-烯点击反应中选择不同的底物^[29],如:1-烯丙基-3-甲基吡啶六氟磷酸盐 (AMPYPF₆), 1-烯丙基-1-甲基哌啶六氟磷酸盐 (AMPIPF₆), 1-烯丙基-3-甲基咪唑四氟硼酸酯 (AMIMBF₄) 和 1-烯丙基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰基)酰胺 (AMIMNTF₂), 来考察含有不同阳/阴离子的 HPILs 对 BA/EP 的固化性能、力学性能及热稳定性的影响。实验证明,以 PF₆⁻/AMIM⁺为基础离子分别考察固化性能(固化起始温度): AMIM⁺>AMPY⁺>AMPI⁺, NTF₂⁻>BF₄⁻>PF₆⁻;力学性能(拉伸强度): AMIM⁺>AMPI⁺>AMPY⁺, PF₆⁻>BF₄⁻>NTF₂⁻;热稳定性(热分解温度): AMIM⁺>AMPI⁺≈AMPY⁺, BF₄⁻>NTF₂⁻>PF₆⁻。

Zhang Junheng 等^[30]以偏苯三酸酐(TMA)、二甘醇(DEG)及钛酸四丁酯(TBT)为原料制得含羧端基的超支化聚酯(HBPC),再在 120℃ 的条件下与 1-甲基咪唑(1-Mim)反应合成超支化聚合离子液体(HBPC-Mim)。该聚合离子液体可在室温下对 4-甲基六氢苯酐/双酚 A 型环氧树脂的固化反应产生催化作用,进而达到改性的目的,提高环氧热固性材料的力学性能和热稳定性。

通过上述的例子可以看出,加入 HPILs 后,EP 的力学性能和热稳定性有明显的提高。因此该聚合物的引入可为热固性材料的性能优化给出一个可行性方案。

2 在金属纳米材料制备方面的应用

由于金属纳米颗粒(NPs)在水溶液中极不稳定,会发生聚集或絮凝等情况^[31],因而需引入稳定剂来防止其自聚。PILs 中的离子基团使其具有高效的静电稳定性,而纳米材料可在拥有高度支化和空腔结构的超支化聚合物中更好的分散,因此结合两者优点于一体的 HPILs 可作为制备金属 NPs 的良好稳定剂。

Tian Na 等^[32]通过 1,1,1-三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和咪唑反应制得三咪唑基酯后,再与 1,2-二溴乙烷发生季胺化反应制得含有咪唑功能化的超支化聚合离子液体,以其为稳定剂,用硼氢化钠还原硝酸银(AgNO₃)制得由 HPILs 包覆的银纳米粒子(HPILs-AgNPs),通过用紫外-可见光(UV-Vis)吸收和透射电子显微镜(TEM)进行观察和表征,发现该产物的核壳结构能在水中保持较长时间的稳定,且随着 HPILs-AgNPs 的银含量从 1.67% 逐渐增大到 6.67%,其平均粒径会逐渐从 42 nm 减小到 20 nm 左右。

孙晓毅等^[33]利用 2-丁基三硫代碳酸酯-2-甲基丙酸与超支化聚缩水甘油(HPG)的缩合反应制得超支化大分子链转移试剂(HPG-CTA)后,以偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,对氯甲基苯乙烯(CMS)为单体,通过可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT)制得超支化共聚物(HPG-PCMS),接着与 1-Mim 发生取代反应制得超支化星状聚合离子液体(HPG-PVBMCI)。以氯金酸为原料,使用该聚合离子液体作为稳定剂和还原剂,制得由 HPILs 包覆的金纳米粒子(HPILs-AuNPs)。通过 UV-Vis 吸收光谱和 TEM 进行表征,发现该金纳米粒子产物在水中的稳定性较好,粒径为 3~30 nm 且分布均匀。

HPILs 能够包覆在金属 NPs 表面,使其具有很好的分散性,因而它是一种非常有效的相转移试剂,可以从水相中提取纳米材料或者将金属 NPs 分散在多种流体和聚合物中。集稳定性、相转移活性和分散性等良好性能于一体的 HPILs 为设计新颖的聚合物纳米复合材料和功能材料提供了巧妙的方法,从而可以在新型的材料和系统中实现高度的多样化地应用。

3 在聚合物电解质制备方面的应用

与 ILs 相比 PILs 的电导率较低,而超支化聚合物特殊的三维球形空间结构,会使分子链不易缠结有利于聚合物链段运动,进而有利于提高离子的迁移速率。

Wang Ailian 等^[34]通过自缩合原子转移自由基共聚合(SCATRCP)制得超支化聚苯乙烯(HPBS),然后采用相转移法制得大分子链转移剂 HPBS-CTA。再通过 RAFT 方法合成以 HPBS 为核和聚 1-丁基-3-乙基咪唑溴化物(PVIMBr)为臂的超支化聚合离子液体 HBPS-(PVIMBr)_x,再与双(三氟甲烷)磺酰亚胺锂盐(LiTFSI)进行阴离子交换制得 HBPS-(PVIMTFSI)_x,最后利用溶液浇铸法制备的 HBPS-(PVIMTFSI)_x/LiTFSI 可用于锂离子电池的全固态聚合物电解质,具有良好的界面相容性和较宽的电化学窗口(4.9 V),在室温下的离子电导率为 $4.76 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 。

L. C. Tseng 等^[35]先利用季戊四醇乙氧基化物、4-甲苯磺酰氯(TsCl)和咪唑(Mim)为原料制得含有咪唑基团的 X 型聚环氧乙烷低聚物(PEI),然后与 1,2-双(2-碘代乙氧基)乙烷通过季胺化反应合成了一种以咪唑(Mim⁺)为阳离子,碘离子(I⁻)为阴离子的 HPILs,该产物可用作染料敏化太阳能电池(DSSC)的固体凝胶电解质(HPILs/IL-A),通过实验证明由该电解质制成的 DSSC 具有较好的运行稳定性,即在运行 500 h 后仍能维持原始效率的 93%。

具有三维结构的 HPILs 电解质有望在提高电池安全性和延长使用寿命等方面有更大的发展空间,在锂离子电池、超级电容器等电化学领域中具有更广阔的应用前景。

4 在工业废水净化方面的应用

工业废水中的染料一般都具有生物降解性低且对人体有害等缺点^[36],如刚果红(CR,一种酸性染料)可代谢出一种为联苯胺的致癌物质,而溴酚蓝(BPB,一种酸性染料)具有较强的毒性且易被眼睛和皮肤吸收,因此对染料的处理是废水排放的一个重要环节。考虑到大多数染料都是离子型(阳离子或阴离子)染料^[37],因而可采用离子的静电吸引来进行吸附处理^[38]。将离子基团引入具有空腔结构的超支化聚合物骨架后,会使得带有反电荷的客体分子更易被其捕获,有效地吸附在离子基团周围。

为了有效地吸附阴离子染料, Song Wenqi 等^[39]首先利用三羟甲基乙烷(TME)、氯乙酸(CAA)、对甲苯磺酸(TsOH)制得的三氯前驱体(TMECA)后,与 *N*-乙烯基咪唑(VIm)发生反应制得三烯离子液体单体(TMEAVImCl)。另外,通过乙二醇(EG)、3-巯基丙酸(MPA)及 TsOH 反应制得二硫醇单体(EGDMPA),接着在 AIBN 为引发剂的条件下,促使 EGDMPA 与 TMEAVImCl 之间发生硫醇-烯加成反应合成了具有亲水性的超支化聚合离子液体 hb-PIImCl,最后与六氟磷酸钾(KPF6)进行阴离子交换合成含有 PF6⁻的亲水性超支化聚合离子液体新型吸附剂 hb-PIImPF6。以 CR 为模型吸附物,通过各种技术进行表征发现具有该结构的产物对阴离子染料具有强的吸附力而对阳离子染料的吸附力较弱,所以提出利用 hb-PIImPF6 对阴离子染料的选择性吸附去纯化含阴离子染料中的阳离子溶液。

由于聚偏氟乙烯(PVDF)膜常用于溶剂中污染物的分离^[40],所以 Song Wenqi 等^[41]为了改善对染料的吸附性,采用非溶剂诱导相反转法在 PVDF 膜的基础上掺入 hb-PIImPF6 合成了复合型 hb-PIImPF6/PVDF 薄膜,用于去除水中的阴离子染料。以 BPB 为模型分子,通过调节 hb-PIImPF6 组分的含量来控制 PVDF 膜对酸性染料的吸附能力。实验结果证明,在动态条件下,发现该复合膜能够有效地去除水中的 BPB。

随着环保意识的不断提高,如何对工业废水中的染料进行处理成为了学者们研究的重要课题。众所周知, PILs 含有大量的离子基团可以静电吸引被吸附物,而超支化聚合物又可以为这些离子基团提供自由体积,使其充分展现出更高的吸附能力。因此,运用这种设计新颖的功能性吸附剂能够为吸附工业废水中的染料提供一条新思路。

5 在超分子体系制备方面的应用

PILs 作为一种新型的大分子,具有较强的自组装能力,可获得不同形貌的超分子体系,如胶束、囊泡、洋葱等^[42-43]。HPILs 具有的大分子骨架和大量的电离基团会对共离子、抗衡离子及溶剂分子之间产生不同的作用力,使得该聚合物在

电荷量、分子质量及体积尺寸等多方面存在不对称性,进而更倾向于实现非常规组装^[44]。

Hou Zhilin 等^[45]合成了以疏水性的超支化聚[3-乙基-3-(羟甲基)氧杂环丁烷](HBPO)为核和亲水性聚乙二醇(PEO)为臂的两亲性超支化多臂共聚物(HSP)后,与对甲苯磺酰氯(TsCl)发生酯化制得含有对甲苯磺酸酯的超支化聚合物 HSP-OTs,再与 Mim 进行反应制得以 Mim⁺为阳离子,对甲苯磺酸根(OTs⁻)为阴离子的两亲性超支化聚合离子液体[HSP-Mim][OTs],然后通过 OTs⁻与酸性品红离子(AF⁺)进行阴离子交换制得了两亲性超支化聚合离子液体[HSP-Mim][AF],最后借助溶剂法诱导其进行自组装,成功制备出一种以 AF⁺为抗衡阴离子的新型聚合物囊泡传感器,可用于 SO₂ 衍生物视觉检测。利用原子力显微镜(AFM)观测发现,该囊泡具有双层结构,即 HBPO 的疏水层和 PEO 与 Mim⁺/OTs⁻离子对共同组成的亲水层。

Fan Yujiao 等^[46]进一步发现只有当[HSP-Mim][OTs]中 OTs⁻的物质的量为 16% 时,与偶氮类染料甲基橙(MO)发生阴离子交换制得的[HSP-Mim][MO]才能在水中表现出 pH 响应性自组装行为,这说明 HPILs 的离子基团含量对其自组装行为有非常重要的影响。而甲基橙阴离子(MO⁻)中的氮氮双键是该产物既对 pH 敏感又具彩色囊泡的关键,同时该囊泡还能与牛血清白蛋白(BSA)进行阴离子交换,获得具有 BSA 包裹的囊泡。

V. F. Koroloyych 等^[47]通过超支化脂肪族低聚醚多元醇 Boltorn H30 与正十八烷基异氰酸酯反应制得中间产物,再分别与邻苯二甲酸酐和 2-磺基苯甲酸酐反应,接着与 Mim 和三唑(Tr)反应制得了四类两亲性超支化聚合离子液体 HBP-ILs,并在不同 pH 和离子强度下考察它们在水相中的自组装行为。实验证明,在 pH ≤ 7 或高离子强度的条件下具有羧基和 Mim 反离子的 HBP-ILs 能在水性介质中形成较大的胶束,而含有磺酸基和 Mim 反离子的 HBP-ILs 则表现出与之相反的性质。因此,可通过改变水性介质的 pH(2.6~11.6)或离子强度的大小(0.1~0.6 M)对 HBP-ILs 整体的亲水性和自组装行为进行调节。

超支化聚合物的特殊结构使得形成的胶束具有良好刺激响应性和靶向性,形成的囊泡兼具脂质囊泡的流动性和聚合物囊泡的稳定性。较 PILs 而言,HPILs 能够形成多种复杂的自组装结构,并能赋予更多的性能,因而可应用的领域也更为广泛。

6 展望

近年来如何通过各种技术手段制得具有不同拓扑结构的 PILs 已成为科研工作者研究的热点,其中 HPILs 因具有特殊的超支化结构和分子内腔能够在性能更加优越的功能

高分子领域中得到较大的发展空间。但就目前的 HPILs 而言,一方面它的研究现在还停留在实验室阶段,无法实现大规模的工业化生产,另一方面它所应用到的领域还较为狭窄,主要应用于热固性材料改性、金属纳米材料制备、聚合物电解质制备、工业废水净化、超分子体系的制备等方面,而在光学材料、热敏材料及多孔纳米材料等方面的应用还较为少见,因此未来 HPILs 应不断拓宽在各个领域中的应用。

参考文献

- [1] Flory P J. American Chemical Society, 1952, 74(11):2 718–2 723.
- [2] Kim Y H, et al. Journal of American Chemical Society, 1990, 112(11):4 592–4 593.
- [3] Zhu Xinyuan, et al. Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics, 2011, 49(18):1 277–1 286.
- [4] 张鹏飞. 超支化聚合物的合成与改性及其在涂料上的应用 [D]. 兰州: 兰州理工大学, 2013.
Zhang Pengfei. Synthesis and modification of hyperbranched polymers and their application in coatings[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2013.
- [5] Zhou Xiaoyan, et al. Acs Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(20):12 609–1 3180.
- [6] Haldar U, et al. Polymer, 2016, 97:113–121.
- [7] Atayde E C, et al. Materials Science Forum, 2017, 890:78–81.
- [8] Deng Z, et al. European Polymer Journal, 2017, 93:428–435.
- [9] Huskic M, et al. European Polymer Journal, 2015, 70:384–391.
- [10] Wang Yanying, et al. Carbon, 2018, 129:21–28.
- [11] Panwar V, et al. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(30):9 389–9 397.
- [12] Park C H, et al. ACS Sensors, 2018, 3(11):2 432–2 437.
- [13] Meek K M, et al. Polymer, 2018, 134:221–226.
- [14] Ding Yuxiao, et al. Angew Chem Int Ed, 2018, 57(13):3 514–3 518.
- [15] Aristofanis V, et al. Polymers, 2018, 10(8):912–931.
- [16] Matandabuzo M, et al. Journal of Molecular Liquids, 2019, 296:111 778–111 788.
- [17] Kawai R, et al. ACS Omega, 2019, 4 (10):14 242–14 250.
- [18] Elhaj E, et al. Molecular Catalysis, 2019, 468:19–28.
- [19] Cai Yingjun, et al. Electrochimica Acta, 2020, 340:135 990–135 998.
- [20] Iijima G, et al. ACS Catalysis, 2018, 8(3):1 990–2 000.
- [21] Schuler F B, et al. Angew Chem Int Ed, 2013, 52:455–458.
- [22] Tamaki M, et al. Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry, 2010, 47(24):7 032–7 042.
- [23] Chen Chunming, et al. J Appl Polym Sci, 2010, 117:3 539–3 544.
- [24] Chen Shiyuan, et al. Chemical Engineering Journal, 2018, 334:1 371–1 382.
- [25] Sini N K, et al. Macromolecules, 2016, 49:8 466–8 478.
- [26] Wang Hongyuan, et al. Polym Chem, 2016, 7:860–866.
- [27] Zhang Kan, et al. Macromolecules, 2017(50):6 552–6 560.
- [28] Isarn I, et al. Polymers, 2019, 11(1):138–152.
- [29] Zhang Junheng, et al. Reactive and Functional Polymers, 2018, 133:37–44.
- [30] Zhang Junheng, et al. Polymer, 2019, 164:154–162.
- [31] Wang Dawei, et al. Acs Nano, 2011, 5(1):530–536.
- [32] Tian Na, et al. Reactive and Functional Polymers, 2016, 101:39–46.
- [33] 孙晓毅, 等. 一种超支化星状聚离子液体及其制备方法和应用 :CN, 107828032[P]. 2019-07-12.
Sun Xiaoyi, et al. A hyperbranched star-shaped polyionic liquid and its preparation method and application:CN, 107828032[P]. 2019-07-12.
- [34] Wang Ailian, et al. Polymer Chemistry, 2017(8):3 177–3 185.
- [35] Tseng L C, et al. Journal of Polymer Research, 2016, 23(8):157–168.
- [36] Verma A K, et al. Journal of Environmental Management, 2012, 93(1):154–168.
- [37] Forgacs E, et al. Environ Int, 2004, 30(7):953–971.
- [38] Mecerreyes D. Progress in Polymer Science, 2011, 36(12):1 629–1 648.
- [39] Song Wenqi, et al. Chemical Engineering Journal, 2016, 287:482–491.
- [40] Liu Yang, et al. Sep Purif Technol, 2012, 98(98):298–307.
- [41] Song Wenqi, et al. Materials Science Forum, 2017, 890:192–195.
- [42] Kasina M, et al. Polymer Chemistry, 2017, 8:3 497–3 503.
- [43] Puneet P, et al. Polymer Chemistry, 2019, 10:2 734–2 740.
- [44] Xu Weinan, et al. Acs Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(23):12 570–12 596.
- [45] Hou Zhilin, et al. Chinese Journal of Polymer Science, 2017, 35(5):602–610.
- [46] Fan Yujiao, et al. Chemical Communications, 2015, 51(33): 7 234–7 237.
- [47] Koroloych V F, et al. Macromolecules, 2016, 49(22):8 697–8 710.