

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.01.025

聚合离子液体研究进展

王景红,王文清,朱琳,郑宇飞,程曼芳,柳泽宇,李海英,雷良才

(辽宁石油化工大学化学化工与环境学部,辽宁抚顺 113001)

摘要:综述了近年来有关聚合离子液体的合成、性质和应用研究进展,重点介绍了聚合离子液体结构与性能的关系。通过离子液体单体的可控聚合或对聚合物前体进行修饰等方法,能够获得具有特定结构的功能性聚合离子液体。聚合离子液体具有优良的离子导电性和良好的力学性能及加工性能,在电池材料、吸附分离、生物和催化等诸多领域具有广阔的应用前景。

关键词:聚合离子液体;可控/活性聚合;离子液体;功能高分子

中图分类号: TQ317 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)01-0123-05

Development of Polymeric Ionic Liquids

Wang Jinghong, Wang Wenqing, Zhu Lin, Zheng Yufei, Cheng Manfang, Liu Zeyu, Li Haiying, Lei Liangcai

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

Abstract : The synthesis, properties and application of polymeric ionic liquids were summarized. The relationship between the structure and properties of polymeric ionic liquids was introduced. Through direct polymerization of ionic liquid monomers or post-modification of polymer precursors, functional polymeric ionic liquids with complex structures can be obtained which imparts excellent ionic conductivity and good mechanical and processing properties to the material. Polymeric ionic liquids have broad application prospects in many fields such as battery materials, adsorption separation, biology and catalysis.

Keywords : polymeric ionic liquid ; controlled living polymerization ; ionic liquid ; functional polymer

聚合离子液体 (PILs) 结合了离子液体和聚合物特性,成为一种既具有良好的力学性能和加工性能,又具有优良的离子传导性能的新型功能材料^[1-2]。尽管通过常规自由基聚合或可控自由基聚合 (CRP) 技术均可以制备聚合离子液体,但是利用 CRP 技术可以更好地对聚合物的结构进行精确的设计和调控,从而得到嵌段、接枝等复杂结构离子液体共聚物,赋予该类材料良好的离子导电性、较好的加工性、化学/物理吸附性、催化性及生物抗菌性。聚合离子液体有望广泛应用于电解质、吸附分离、生物及催化等领域中。

1 聚合离子液体的制备

聚合离子液体可以通过功能性单体直接聚合和大分子的化学修饰两种方式得到。通过不同的合成途径均可以获得离子液体均聚物和离子液体嵌段共聚物。

1.1 离子液体单体直接聚合

含有离子液体结构的单体,通过聚合可直接得到聚合

离子液体。该合成路线的优点是能够保证每个重复单元中都具有离子液体结构。

E. V. Mapesa 等^[3]以苯乙烯 (St) 和 1-[ω -甲基丙烯酰氧基癸基]-3-正丁基咪唑溴 (1BDIMABr) 离子液体为单体,1,6-双(4-氰基-4-(乙硫基-硫代羰基硫烷基)戊酸)-己二酰胺 (dCDP) 为双官能团链转移剂,通过可逆加成-断裂链转移自由基聚合 (RAFT) 技术得到聚 1-[ω -甲基丙烯酰氧基癸基]-3-正丁基咪唑溴和聚苯乙烯 (PS) 的三嵌段聚合物 (PS-b-P1BDIMABr-b-PS)(见表 1)。通过阴离子交换,得到具有不同反离子 (Br^- , BF_4^- , NTf_2^-) 的聚合离子液体。该类三嵌段中,PS 部分提供了聚合物的力学性能,P1BDIMA-Br 链段提供了离子导电性。研究表明,反离子的选择对玻璃化转变温度 (T_g) 几乎没有影响,但是对离子电导的影响较大,反离子为 NTf_2^- , BF_4^- 和 Br^- 时电导率依次减小。对于相同的反离子,三嵌段聚合物的离子电导率对 PS 嵌段长度的

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21544008)

通讯作者: 李海英,博士,教授,硕士生导师,主要从事高分子材料合成及功能化研究 E-mail: haiying.li@hotmail.com

收稿日期: 2019-11-04

引用格式: 王景红,王文清,朱琳,等. 聚合离子液体研究进展 [J]. 工程塑料应用,2020,48(1):123-127.

Wang Jinghong, Wang Wenqing, Zhu Lin, et al. The development of polymeric ionic liquids[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(1):123-127.

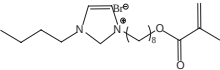
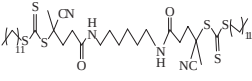
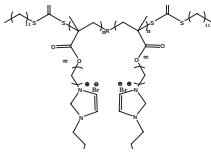
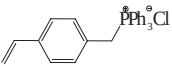
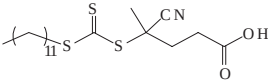
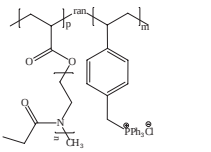
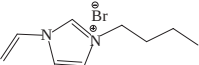
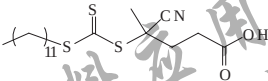
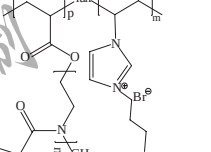
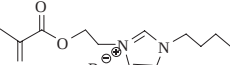
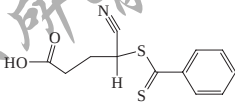
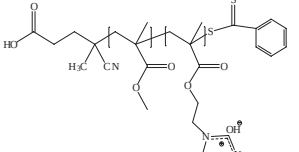
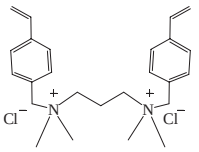
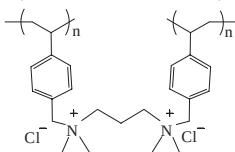
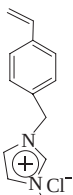
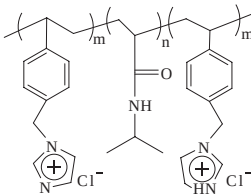
依赖性,当 PS 嵌段越长时,离子电导率越低。

S. Jana 等^[5]以 4-氰基-4-[(十二烷基硫烷基硫代羰基)硫烷基]戊酸(CDP)为链转移剂,通过低聚(2-乙基-2-恶唑啉)丙烯酸酯(OEtOxA)与三苯基-4-乙烯基苄基氯化磷(VBTP-Cl)或溴化 3-正丁基-1-乙烯基咪唑(VBuIm-Br)共

聚,得到一系列不同组成的无规离子液体共聚物 POEtOxA-co-PVBTP-Cl 或 POEtOxA-co-PVBuIm-Br(见表 1)。

该类聚合物离子液体在 0~65℃温度区域中具有双重热敏响应行为,可以作为新智能材料应用于生物医学和其它领域。

表 1 部分离子液体单体和聚合离子液体

单体	聚合方法	链转移剂	聚合离子液体
 (1BDIMABr)	RAFT	 (dCDP)	 (P1BDIMABr)
 (VBTPCl)	RAFT	 (CDP)	 (POEtOxA-co-PVBTP-Cl)
 (VBuImBr)	RAFT ^[4]	 (CDP)	 (POEtOxA-co-PVBuIm-Br)
 (MEBImBr)	RAFT	 (CPADB)	 (PMMA-b-PMEBIm-Br)
 (VBp)	自由基		 (PVBp)
 (VBMI)	ATRP ^[4]		 (PIL-b-PNIPAm-b-PIL)

K. M. Meek 等^[6]以甲基丙烯酸甲酯(MMA)和离子液体 1-[(2-甲基丙烯酰氧基)乙基]-3-丁基咪唑溴(MEBIm-Br)为单体,4-氰基-4-(硫代苯甲酰)戊酸(CPADB)为小分子链转移剂,通过 RAFT 聚合技术制备两嵌段共聚物 PMMA-b-PMEBIm-Br(见表 1),通过阴离子交换得到反离子为氢氧阴离子的 PMMA-b-PMEBIm-OH,该嵌段共聚物的

电导率高出相同组成的无规共聚物。通过小角 X 射线散射和透射电子显微镜证明,该嵌段聚合物具有无规共聚物所没有的微相分离,材料中 PIL 微区增强了离子传输能力。

值得注意的是,离子液体具有可忽略不计的蒸气压,因此蒸馏作为纯化试剂的普遍方法对于离子液体单体是不现实的。这是通过对杂质高度敏感的离子聚合技术聚合离子

液体单体的主要障碍。

1.2 大分子的化学修饰

某些含有反应活性官能团的单体聚合得到大分子后,经过化学修饰可以实现功能化,得到聚合离子液体。该合成路线的优点是,可以得到明确分子量及分子量分布的一系列不同结构和功能的 PIL 共聚物,因此通过设计不同的 PIL 化学结构可以改变其物理性质。C. A. Dunn 等^[7]利用氰基甲基十二烷基三硫代碳酸酯 (CDT) 为链转移剂,4-对氯甲基苯乙烯 (VBC) 为单体,通过 RAFT 聚合制备聚对氯甲基苯乙烯 (PVBC),然后与 N-乙烯基咪唑 (EMIm) 和 N-甲基咪唑 (NMIIm) 进行苄基化反应,得到咪唑类聚合离子液体聚 1-苯乙基-3-甲基咪唑三氟甲磺酰亚胺 (PVBMIIm-TF₂N)

(见表 2)。通过 PVBMIIm-TF₂N、1-乙基-3-甲基咪唑双三酰胺 (EMIM-TF₂N) 和沸石制备的混合膜,可用于 CH₄ 和 CO₂ 的分离。J. Choi 等^[8]以 4-氰基-4-[(十二烷基硫烷基硫代羰基)硫烷基]戊酸 (CDP) 为链转移剂,偶氮二异丁腈 (AIBN) 为引发剂,依次引发苯乙烯 (St)、丙烯酸 2-溴乙酯 (BrEA) 聚合得到嵌段聚合物 PS-b-PBrEA,再通过与 1-丁基咪唑的季铵化反应合成嵌段共聚物 PS-b-PAEBIm-Br,其中 Br⁻ 通过离子交换转换为 TFSI⁻,得到了一系列离子液体组分含量不同的强微相分离聚合离子液体两嵌段共聚物 PS-b-PAEBIm-TFSI (见表 2)。该系列聚合物自组装形成六角圆柱体、层状和网络形结构,随着离子液体组分含量的增加,微相分离更加明显,离子电导率也随之增加。

表 2 通过大分子化学修饰制备的聚合离子液体

单体	聚合方法	链转移剂	功能化试剂	聚合离子液体
	RAFT			
	RAFT			
	自由基			

2 聚合离子液体的应用

与离子液体相比,聚合离子液体不但具有良好的离子电导率,而且易加工成型、不易泄漏、安全性好、回收方便。因此,在电解质、吸附分离、生物和催化等方面具有十分广阔的应用前景。

2.1 电解质领域

随着科学的进步和技术的发展,人们对能量储存和传输的要求越来越高,特别是柔性可穿戴器件的出现,对电解质提出极高的要求。离子液体具有高的离子电导率,但易于变形而泄漏,难以安全地应用于电化学装置中。为解决这一难题,研究者们关注了具备优异的离子电导率和良好的机械性能和加工性能的聚合离子液体材料^[9-10]。

A. Sandra 等^[11]通过溶液流延法将聚合离子液体聚 1-

乙基-3-丙基咪唑双(氟磺酰基)酰亚胺 (PVPIFSI) 和离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑双(氟磺酰基)酰亚胺 (EMIFSI) 组成具有高粘特性新型凝胶电解质 PVPIFSI/EMIFSI。该凝胶电解质在 EMIFSI 含量为 30%、50% 和 70% 时,分别显示 0.9、3.7 和 7.2 mS/cm 的离子电导率 (25℃)。随着 EMIFSI 含量的增加,离子电导率升高,但是会在一定程度上使体系的力学性能受到损害。该凝胶聚合物电解质有望作为固态柔性超级电容器的电解质,且具有良好的循环稳定性和安全性。

M. Safa 等^[12]由锂盐 (LiTFSI)、EMIFSI 和聚二烯丙基二甲基铵双(三氟甲烷)磺酰亚胺组成的凝胶聚合物电解质膜用于锂电池。该电解质膜具有很好的热稳定性和较高的离子电导率 (3.35 mS/cm)。此外,该材料在锂阳极电池中

使用时,能够有效抑制枝晶形成。

Ma Furui 等^[13]使用咪唑类聚合离子液体(聚合物基体)、多孔纤维布(刚性框架)和 LiTFSI(锂盐),成功制备了固态电解质复合膜。该电解质膜在 30℃ 的离子电导率为 $7.78 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$,在 60℃ 时达到 $5.92 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。使用该复合电解质膜构成的 LiFePO₄/Li 电池的比放电容量为 138.4 mAh/g,并且在 60℃ 下 250 次循环后保留 90% 的放电容量。

通过改变聚合物材料中聚合离子液体链段含量,可获得具有不同物理性能的功能性材料。Guo Panlong 等^[14]通过丙烯酸乙酯(EA)与离子液体单体 1-(2-乙氧基乙基)-3-乙基咪唑溴共聚得到 PIL/Br-co-PEA 共聚物,然后通过离子交换,用双三氟甲烷磺酰亚胺(TFSI⁻)代替 Br 制备出可自愈的聚合离子液体共聚物。PIL/TFSI-co-PEA 可在 55℃ 下可实现完全修复,而 PIL/Br-co-PEA 共聚物即使在 150℃ 的高温下也无法修复切割。这证明了聚合离子液体共聚物与庞大的阴离子配对表现出增强的链移动性和高度可逆的离子对相互作用,有利于愈合过程。该共聚物可用作固体电解质,以改善相关设备安全性和可靠性。

Zhou Ning 等^[15]采用 ATRP 方法,合成了聚 2-(二甲基-乙基-氨基)乙基甲基丙烯酸酯)双三氟甲基磺酰基酰亚胺星形聚合离子液体。与具有相同组成的线性 PIL 相比,支链的增加降低了相应凝胶聚合物电解质(GPE)的结晶度和 T_g 。星型 PIL 的离子电导率和电化学窗口明显优于线性对比样品。采用该星型 PIL 组装的锂金属电池,在 0.1 C 下,比容量达到 151 mAh/g,在 60℃ 下 100 次循环后容量保持率达到 93.6%,库仑效率约为 99%。

为获得更高的离子导电性,可以选择出合适的反离子,一般反离子体积越大,离子导电性越高。也可以调整聚合物的组成,PIL 链段的含量越高,离子电导率越高。选择适当的链段结构,可产生强的微相分离,离子电导率就会提高。在实际应用中,可以将聚合离子液体与离子液体或锂盐组合成凝胶聚合物电解质,获得离子电导率高、稳定性好、安全性可靠的复合材料。

2.2 吸附分离领域

从能源和环境的角度来看,吸收二氧化碳具有工业重要性。尽管离子液体在吸收二氧化碳方面显示出优异的性能,但很难用离子液体制造出实用的设备。PIL 不但具有较好的力学性能和加工性能,而且通常比其相应的 IL 单体具有更高的 CO₂ 吸收能力和选择性,吸附/解吸过程更快且完全可逆^[16-17]。PIL 对 CO₂ 的高灵敏度 and 选择性有利于敏感传感器的制造,其检测极限低于 ppm 水平^[18]。此外,聚合离子液体在苯酚^[19]、芳香烃、有机磷农药、蛋白质、胺类物质等吸附分离领域也取得一定的进展^[20-21]。

聚合离子液体作为吸附材料,研究较多的是将其作为气体吸附材料。M. Makrygianni 等^[21]研究发现聚合离子液体聚 4-乙基苄基三甲基氯化铵(PVBtMA-Cl)具有较好的 CO₂ 吸附能力,在 1 MPa,298 K 条件下,CO₂ 在聚合离子液体 PVBtMA-Cl 中的溶解度比在单体 4-乙基苄基三甲基氯化铵(VBTMA-Cl)的溶解度高 0.188 摩尔分数。此外,PVBtMA-Cl 阳离子上取代烷基的链长对聚合离子液体吸附 CO₂ 能力有一定的影响,烷基侧链增长,CO₂ 的吸附能力降低。

A. Vallas 等^[22]通过 N-甲基化反应,对主链带有吡啶单元的高分子量芳族聚醚前体进行修饰,制备了新的吡啶型聚合离子液体。然后通过阴离子交换,得到具有所需阴离子(BF₄⁻或 TFSI⁻)的 PIL。这些吡啶型聚合离子液体显示出优异的热稳定性和力学性能。该聚合离子液体与 1-丁基-4-甲基吡啶氯制备的复合膜,显示出较高的 CO₂ 渗透性(11.8 Barrer),在室温下 CO₂/CH₄ 的选择性可达 35。

Huang Mengting 等^[23]通过 VBC 与交联剂四甲基丙二胺(TMPDA)的季铵化反应合成离子液体单体,再利用自由基聚合得到季铵化聚 N,N'-(1,3-丙烯)-双(N,N-二甲基-4-(4-乙基苄基)甲铵)氯(PVBp)。PVBp 具有低的结晶度,这有助于对 CO₂ 吸收和获得良好的 CO₂/CO 选择性。

Ge Kun 等^[24]报道了一种新型 H₂S 吸附剂-纤维状聚合离子液体。该纤维状聚合离子液体经碱性阴离子改性后,在室温下对低浓度 H₂S 吸附具有优异的性能,吸附容量高达 1.75 mmol/g,有望成为可再生 H₂S 吸附剂。

Liu Jiawei 等^[25]制备了聚 1-乙基-3-乙基咪唑溴(PVtIm-Br)和聚 1-乙基-3-乙基咪唑六氟磷酸(PVtIm-PF₆)分别改性的石墨烯(G)复合材料 PIL-G。通过自组装技术将这两种复合材料进一步固定在二氧化硅(SiO₂)纳米粒子上,得到两种 PIL-G/SiO₂ 纳米复合材料。该纳米复合材料与蛋白质分子之间具有静电作用,因此对蛋白质表现出良好的吸附性能。其中,石墨烯的超高比表面积(2630 m²/g)可以提供大量蛋白质吸附位点。这种复合材料可为从复杂样品基质中分离蛋白质提供新方法。

2.3 生物医学领域

聚合离子液体在生物领域中常被用作抗菌性材料,也可以作为一种检测材料。

Wang Mengyao 等^[26]通过聚 3-丁基-1-乙基咪唑溴化铵与 3-(4-(1,2,2-三苯乙基)苯氧基)丙烷-1-磺酸钠(TPES₃Na)进行阴离子交换反应,得到聚 3-丁基-1-乙基咪唑-3-(4-(1,2,2-三苯乙基)苯氧基)丙烷-1-磺酸盐,该聚合物具有荧光发射特性。通过控制对离子 TPES₃⁻/Br⁻ 的比例,可以调节材料的荧光和抗菌性质,随

着 TPESO₃⁻ 含量增加,荧光强度增加,而抗菌性能呈现相反的趋势。

Xu Qiming 等^[27] 制备了一系列季铵 (Qa) 或咪唑 (Im) 阳离子基聚合离子液体膜及其相应的锌离子配位聚合离子液体膜,由于有机阳离子 (Qa 或 Im) 和锌原子的协同属性,含 Zn 的聚合离子液体膜显示出更高的抗菌活性,可能作为抗微生物伤口涂敷材料使用。

Qin Jing 等^[28] 在交联剂 1,4-二乙烯基苯的存在下,通过二烯丙基-甲基溴化铵、苯乙烯、丙烯腈的原位光诱导聚合制备了聚合离子液体共聚物材料。用该材料制备的膜对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌具有抗菌活性,抗菌性能随着吡咯烷阳离子 N 位置的取代基链的长度的增加而降低。此外,该 PIL 膜显示出优异的血相容性和对人细胞的低毒性。

张玲等^[29] 制备了聚合离子液体聚 1-乙烯-3-乙基咪唑溴,然后利用该聚合物中咪唑基团与多壁碳纳米管之间的 $\pi-\pi$ 相互作用,制备了聚合离子液体-多壁碳纳米管复合物修饰电极,成功应用于多巴胺、抗坏血酸和尿酸的同时测定。将该电极用于维生素 C 注射剂中抗坏血酸浓度的检测以及盐酸多巴胺注射剂中多巴胺浓度的检测,回收率为 98.8%~101%。这一研究结果将对诊断帕金森病、败血症、痛风等疾病的诊断具有重要的意义。

2.4 催化领域

最近,作为新型非均相催化剂的聚合离子液体,具有易于回收利用、更高的稳定性和成本效益,引起了广泛的研究兴趣。Ting Ying 等^[30] 合成了六种基于甲基丙烯酸二甲氨基乙酯聚合离子液体,作为非均相催化剂催化 CO₂ 转化为环状碳酸酯反应,表现出高的催化效率,并易于实现回收利用。E. M. Maya 等^[31] 合成了粉末状聚偶氮甲基吡啶 PAM-PyMe(X)(X 分别为 Cl, TFSI 和 PF₆)。PAM-PyMe(X) 可作为 CO₂ 和环氧氯丙烷的环加成制备碳酸亚丙酯的多相催化剂,当反离子体积较小时,聚合物显示出高的催化活性。

3 结语

近年来,已有大量的与聚合离子液体研究有关的论文发表,表明了该领域的研究正在快速发展。但有关 PIL 研究仍处于起步阶段,与 PIL 的实际应用还有距离。对于 PIL 的研究,目前应该聚焦在两个方面。一方面,利用可逆加成-断裂链转移自由基聚合和原子转移自由基聚合等可控聚合技术,合成一些具有特殊结构和性能的新型聚合离子液体及其共聚物。另一方面,结合聚合离子液体的优异性能,探索该类材料在化工、生物、材料等领域应用,尽快实现聚合离子液体实际应用。

参考文献

[1] Bratton A F, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research.2018,57(48):16 526-16 536.

[2] Qian Wenjing, et al. Chemical Society Reviews,2017,46(4):1 124-1 159.

[3] Mapesa E U, et al. Macromolecules,2019,52(2):620-628.

[4] Karjalainen E, et al. Polymer,2015,58:180-188.

[5] Jana S, et al. Langmuir,2018,34(42):12 653-12 663.

[6] Meek K M, et al. Macromolecules,2015,48(14):4 850-4 862.

[7] Dunn C A, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research,2019,58(11):4 704-4 708.

[8] Choi J, et al. Macromolecules,2013,46(13):5 290-5 300.

[9] Wang Po-Hsin, et al. Nanomaterials,2018,8(4):225.

[10] 杨雪娇,等.化工进展,2015,34(7):1 919-1 927.

Yang Xuejiao, et al. Chemical Industry and Engineering Progress,2015,34(7):1 919-1 927.

[11] Sandra A, et al. Electrochimica Acta,2019,299: 789-799.

[12] Safa M, et al. Electrochimica Acta,2016,213:587-593.

[13] Ma Furui, et al. ACS Sustainable Chemistry & Engineering,2019,7(5):4 675-4 683.

[14] Guo Panlong, et al. ACS Applied Materials & Interfaces,2018,10(2):2 105-2 118.

[15] Zhou Ning, et al. Electrochimica Acta,2019,301:284-293.

[16] Xiong Yubing, et al. Polymers for Advanced Technologies.2012,23(5):835-840.

[17] Raja Shahrom M S, et al. Journal of Molecular Liquids.2016,219:306-312.

[18] Gao Lifang, et al. ACS Applied Materials & Interfaces,2018,10(49):43 049-43 056.

[19] 罗朝阳,等.煤炭技术,2018,37(7):296-298.

Luo Chaoyang, et al. Coal Technology,2018,37(7):296-298.

[20] 孙爽,等.现代化工,2017,37(6):38-42.

Sun Shuang, et al. Modern Chemical Industry,2017,37(6):38-42.

[21] Makrygianni M, et al. Journal of Environmental Chemical Engineering.2019,7(3):103 163.

[22] Volla A, et al. Polymers,2018,10(8):912.

[23] Huang Mengting, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research,2019,58(19):8 317-8 322.

[24] Ge Kun, et al. Separation and Purification Technology,2019,217:1-7.

[25] Liu Jiawei, et al. Analytical and Bioanalytical Chemistry,2018,410(2):573-584.

[26] Wang Memgyao, et al. Biomacromolecules,2019,20(8):3 161-3 170.

[27] Xu Qiming, et al. ACS Applied Materials & Interfaces,2017,9(17):14 656-14 664.

[28] Qin Jing, et al. ACS Applied Materials & Interfaces.2017,9(12):10 504-10 511.

[29] 张玲,等.分析测试学报.2019,38(4):435-441.

Zhang Ling, et al. Journal of Instrumental Analysis,2019,38(4):435-441.

[30] Ting Ying, et al. Green Chemistry.2019,21: 2 352-2 361.

[31] Maya E M, et al. European Polymer Journal,2019,110:107-113.