

# 烷基取代咪唑类聚离子液体的吸附行为研究

潘传永,方王凯,徐雲霞,张 伟

(浙江理工大学理学院化学系,杭州 310018)

**摘 要:**以1-甲基咪唑(1-乙基咪唑、1-丁基咪唑)和4-乙烯基苄氯为原料合成氯盐离子液体,分别与 $\text{NaBF}_4$ 和 $\text{KPF}_6$ 阴离子交换反应后,通过自由基聚合制备咪唑类聚离子液体,将其用于对溶剂吸附行为的研究。利用ATR-FTIR、 $^1\text{H}$ NMR和静态水接触角表征聚离子液体膜结构与性质。通过动态接触角法(DCA)表征聚离子液体膜分别在水、甲醇、乙醇、甲基叔丁基醚中的吸附行为。结果表明:聚离子液体膜对溶剂的吸附行为符合Bangham孔道扩散模型。吸附性能与聚离子液体结构密切相关。同种阴离子配对的聚离子液体,咪唑环上短烷基取代有利于增大溶剂的吸附量;当咪唑环上取代烷基相同时,亲水性强的阴离子有利于提高溶剂的吸附量。

**关键词:**聚离子液体;吸附量;分离材料;孔道扩散

**中图分类号:** O631.1

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851(2017)01-0140-06

## 0 引 言

离子液体(ionic liquids, ILs),是由传统的高温熔融盐发展而来,通常是由有机阳离子和无机反离子所构成,熔点低于 $100^\circ\text{C}$ ,常温常压下通常呈现熔融态<sup>[1]</sup>,不仅具有强极性,低配位,溶解性好等性质,还具有低饱和蒸汽压,可设计的性能,可选择性溶解等独特优点,因此离子液体存在广泛的应用价值,尤其在分离材料领域,而离子液体的性能与其组成结构密切相关<sup>[2]</sup>。

聚离子液体(poly ionic liquids, PILs)通常是由带不饱和双键的离子液体单体聚合而成,不但具有离子液体单体本身所拥有的性能,还具有一些聚合物的性质(可加工性,物理机械性能)。相比离子液体而言,聚离子液体增强的机械稳定性,改善的加工性能,耐久性以及空间可调控性,促使聚离子液体成为创造具有新性质和新功能的关键材料。例如离子液体作为分离材料,需要克服离子液体泄露的封装问题,而聚离子液体作为分离材料除了保持优异

的分离性能外,还具有机械稳定性,安全和加工工艺简单等优点。

近年来,聚离子液体在材料领域的应用得到了广泛的关注。例如,作为软模板,有研究者提出将其用于合成介孔中带有金属纳米粒子的介孔硅材料<sup>[3]</sup>。作为功能复合材料,交联的聚离子液体自组装纳米球能将空心二氧化硅球调谐成水中的两亲性纳米反应器,用于苯甲醇的催化反应容器<sup>[4]</sup>。在智能材料领域,Batra等<sup>[5]</sup>合成金纳米粒子聚离子液体复合物制备纳米光子材料,利用聚离子液体在不同溶胀度时的结构转变,金纳米粒子之间在近红外区域存在的等离子体共振,可用于等离子光谱的远场调谐。而在分离材料领域,Tang等<sup>[6]</sup>分别利用聚离子液体结构中咪唑环、配对阴离子与 $\text{CO}_2$ 存在的强相互作用,将其用于 $\text{CO}_2$ 气体的分离。

聚离子液体在不同领域中所用到的性能和聚离子液体的组成结构密切相关。目前而言,聚离子液体在以上领域存在研究,但对于溶剂的吸附行为很

收稿日期:2016-04-05 网络出版日期:2016-12-09

基金项目:浙江省自然科学基金项目(LY13B040004)

作者简介:潘传永(1991-),男,浙江苍南人,硕士研究生,主要从事聚离子液体结构与性能方面的研究。

通信作者:张 伟,E-mail:zwzist@163.com

少见诸于报道。因此,本文主要以 1-烷基(包括甲基、乙基及丁基)咪唑和 4-乙烯基苄氯为原料合成氯盐离子液体,分别与  $\text{NaBF}_4$  和  $\text{KPF}_6$  阴离子交换反应后得到离子液体单体,并通过自由基聚合制备出具有不同组成结构的咪唑类聚离子液体。同时利用 DCA 法对上述聚离子液体膜在水、甲醇、乙醇以及甲基叔丁基醚中的吸附行为进行研究,探索聚离子液体不同阴阳离子组成结构与其吸附性质之间的内在关系。

## 1 实验

### 1.1 主要实验原料

N-烷基咪唑(甲基、乙基、丁基) 99%、 $\text{KPF}_6$ 、对苯二酚、 $\text{NaBF}_4$ 、偶氮二异丁腈(AIBN)(以上均为

分析纯,阿拉丁);4-乙烯基苄氯(分析纯,临川化工);DMF(分析纯,杭州高晶化工)。

### 1.2 实验仪器

Nicolet Aratar 370 红外光谱仪(美国, Nicolet 公司),DSA 10-MK2 液滴分析仪(德国, Kruss 公司),DCA 322 表面张力仪(美国, Thermo Cahn 公司),盖玻片(DCA 片)(24 mm × 30 mm, Fisher)。

### 1.3 聚离子液体的合成

以合成  $\text{P}[\text{VBC}_1]\text{BF}_4$  为例,本实验通过三步法合成  $\text{P}[\text{VBC}_1]\text{BF}_4$ ,其它聚离子液体的合成方法与  $\text{P}[\text{VBC}_1]\text{BF}_4$  一致。

第一步,合成氯盐离子液体单体;第二步,氯盐离子液体单体离子交换;第三步,合成聚离子液体。具体实验操作步骤如图 1 所示。

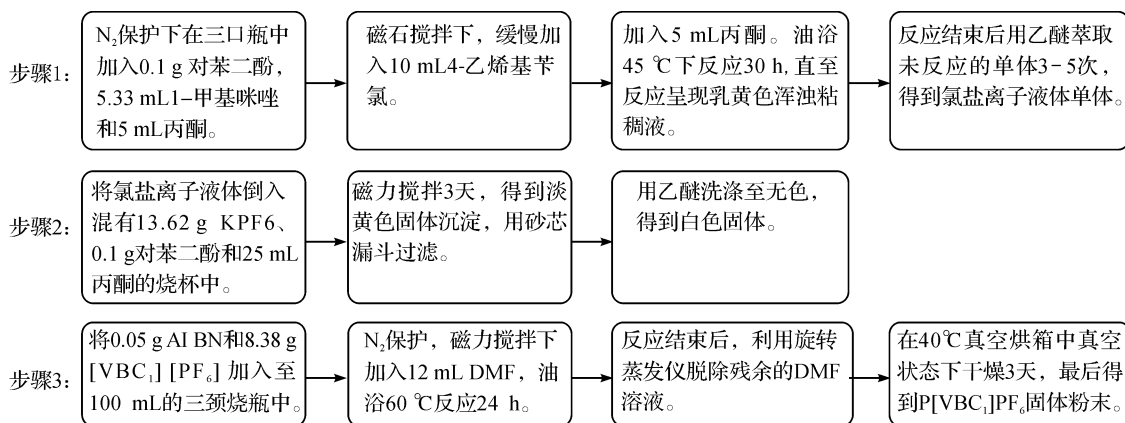


图 1 聚离子液体合成实验步骤

### 1.4 聚离子液体薄膜的制备

将聚离子液体溶解在 DMF 溶剂中,配置成聚离子液体质量分数为 2% 的溶液,而后将溶液倒入砂芯漏斗过滤,静置超声脱泡,利用移液枪移取聚离子液体溶液 1  $\mu\text{L}$ ,均匀浇铸在 DCA 薄片上,40  $^{\circ}\text{C}$  的红外灯下干燥 24 h。成膜后 50  $^{\circ}\text{C}$  的干燥箱中放置 24 h,除去薄膜中残余的 DMF 溶剂。

### 1.5 聚离子液体吸附性能表征

使用 DCA 322 表面张力仪,利用 Wilhelmy/Du Nouy 原理表征六种不同组成结构的聚离子液体分别对水、甲醇、乙醇、甲基叔丁基醚的吸附行为。

## 2 结果与分析

### 2.1 聚离子液体的合成及表征

通过自由基聚合制备不同结构的咪唑类聚离子

液体,其反应示意图如图 2 所示。所合成的离子液体及聚离子液体的  $^1\text{H}$  NMR 谱图以  $\text{P}[\text{VBC}_1]\text{BF}_4$  为例,如图 3 所示。

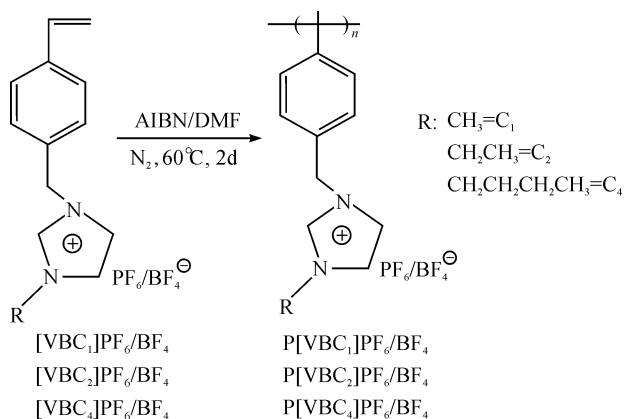
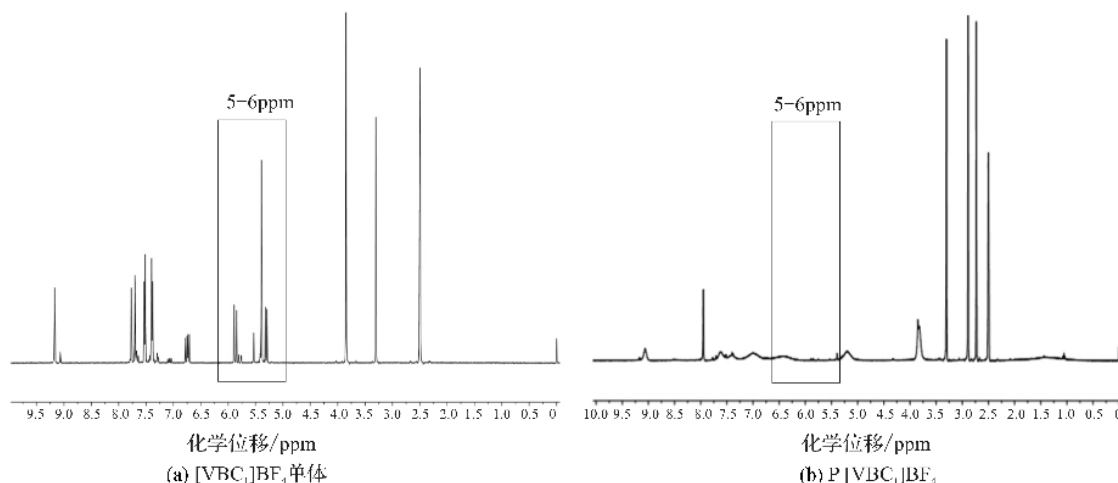


图 2 聚离子液体的合成过程

图3  $[\text{VBC}_1]\text{BF}_4$  单体及  $\text{P}[\text{VBC}_1]\text{BF}_4$  的  $^1\text{H}$  NMR 谱图

由图3可知,  $\text{P}[\text{VBC}_1]\text{BF}_4$  在 5~6 ppm 处与苯环相连的双键上氢的核磁特征峰的消失, 表明离子液体侧链双键打发生加聚反应。聚离子液体薄膜的 ATR-FTIR 结果如图4所示, 其中咪唑环振动峰

在  $1570\text{cm}^{-1}$  和  $1460\text{cm}^{-1}$  处,  $[\text{BF}_4]$  的特征吸收峰在  $1060\text{cm}^{-1}$  处, 而  $[\text{PF}_6]$  的特征吸收峰在  $836\text{cm}^{-1}$  处<sup>[7]</sup>。红外及核磁结果共同表明得到不同烷基链长取代, 不同阴离子配对的聚离子液体。

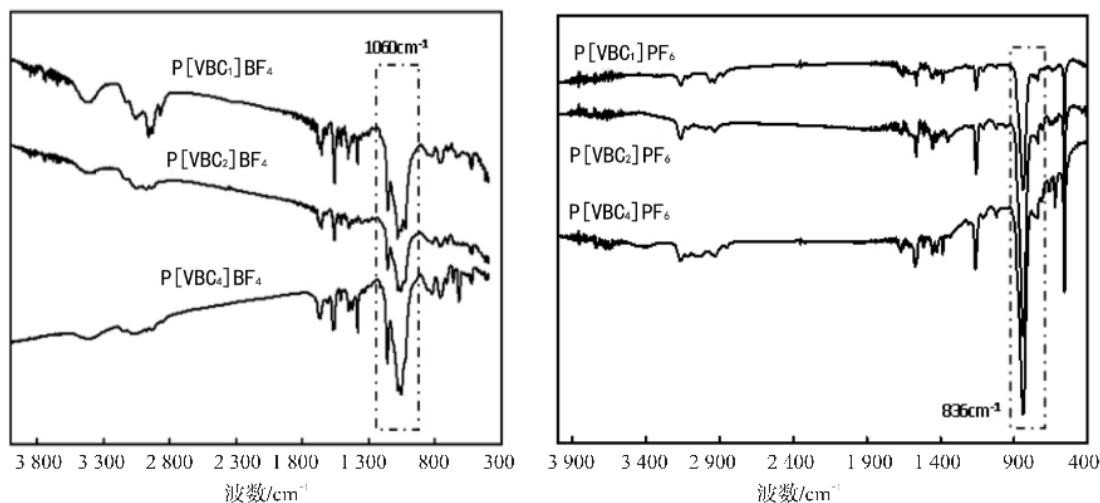


图4 聚离子液体薄膜的红外谱图

图5为聚离子液体膜表面水接触角数据谱图。由图可知, 配对阴离子为  $[\text{BF}_4]$  时, 随着咪唑环上烷基取代链长的增长, 水接触角增大的幅度不明显; 以  $[\text{PF}_6]$  为配对阴离子时的情况与  $[\text{BF}_4]$  一致。然而在烷基取代链段长相同的条件下, 改变配对阴离子时, 聚离子液体膜表面的水接触角变化明显。例如, 当咪唑环上的取代基都为甲基时, 以  $[\text{BF}_4]$  为阴离子, 水接触角为  $84.4 \pm 2^\circ$ ; 当阴离子为  $[\text{PF}_6]$ , 水接触角达到  $92.3 \pm 2^\circ$ 。结果表明阴离子对聚离子液体膜表面性能的影响起着主要作用, 有文献报道  $[\text{PF}_6]$  的疏水性大于  $[\text{BF}_4]$ <sup>[8]</sup>, 以  $[\text{PF}_6]$  为阴离子的聚离子液体薄膜表面疏水性更强, 表面能降低, 致使膜表面水接触角变大。

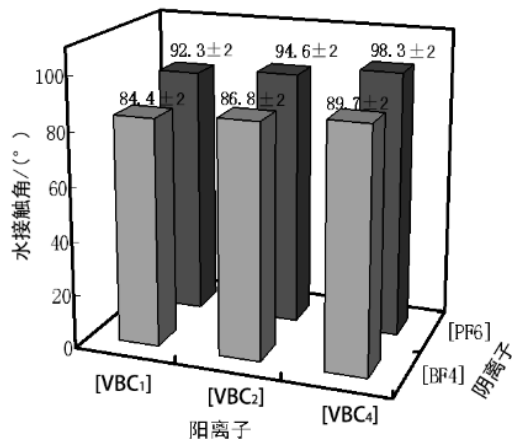


图5 聚离子液体膜表面静态水接触角 (聚离子液体质量分数 8%)

## 2.2 Bangham 孔道扩散模型

实验探究过程中发现所合成的聚离子液体处于玻璃态,因此吸附行为用 Bangham 孔道扩散模型<sup>[9]</sup>来拟合。吸附过程通过 Bangham(班厄姆)方程来进行描述,动力学公式为:

$$q_t = q_e - q_e / e^{k_s t^z} \quad (1)$$

整理后可得:

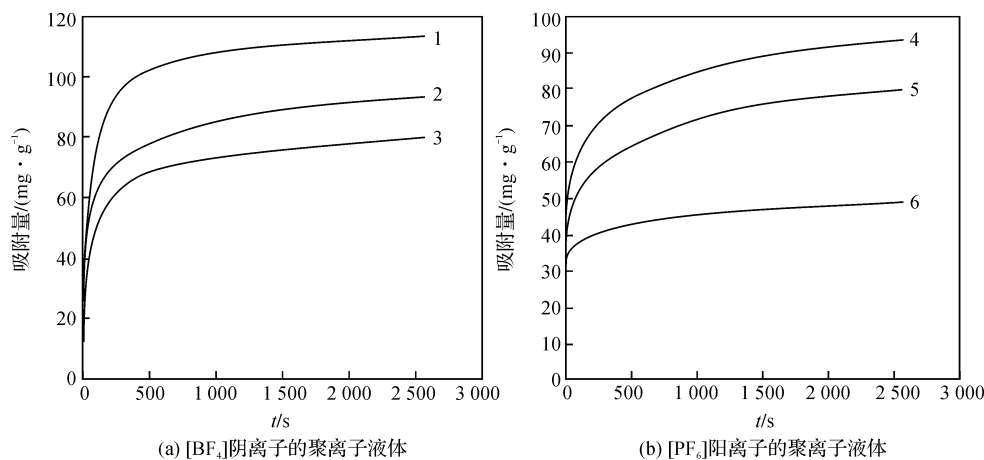
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_s q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (2)$$

其中: $q_t$  表示  $t$  时刻的吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $t$  表示吸附时间,  $\text{s}$ ;  $q_e$  为平衡吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $k_s$  为扩散率常数 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-z}$ );  $z$  为班厄姆常数。

## 2.3 阳离子对聚离子液体吸附性能的影响

图 6 为六种不同组成结构的聚离子液体在 25 °C、常压下对水的吸附曲线。由图 6 可知,聚离子液体对水吸附量随着时间的增长先增大再平衡,吸附速率随着时间的增大逐渐减小。阴离子为  $[\text{BF}_4]$  时,不同烷基取代的聚离子液体对水的吸附量从大

到小依次多为甲基、乙基、丁基,原因是随着烷基取代链段的生长,长烷基链段对基质起着塑化作用,导致聚合物内部空穴体积减少,从而导致平衡吸附量降低。另一方面原因是疏水性烷基链的增长使聚离子液体与水的相容性降低,从而导致平衡吸附量降低,这与研究者报道的离子液体在水中溶解度的降低相一致<sup>[10]</sup>。因此,两方面的共同作用导致聚离子液体对水的平衡吸附量随着咪唑环上烷基取代链的增长而减小。以  $[\text{PF}_6]$  为阴离子的聚离子液体表现出与上述相同的情况。为了能够更加具体的描述不同组成结构的聚离子液体对水吸附性能的影响,利用 Bangham 孔道扩散模型,以  $t/q_t$  对  $t$  作图进行线性拟合,结果如图 7 所示。以  $[\text{BF}_4]$  为阴离子,不同烷基取代的聚离子液体对水吸附的拟合结果为一 条直线,拟合相关系数  $R^2 > 0.99$ ,这表明 Bangham 孔道扩散模型能够很好的描述聚离子液体对水的吸附行为,不同烷基取代的聚离子液体对水的吸附量大小为甲基、乙基、丁基。



1.  $\text{P}[\text{VBC}_1][\text{BF}_4]$ ; 2.  $\text{P}[\text{VBC}_2][\text{BF}_4]$ ; 3.  $\text{P}[\text{VBC}_4][\text{BF}_4]$ ; 4.  $\text{P}[\text{VBC}_1][\text{PF}_6]$ ; 5.  $\text{P}[\text{VBC}_2][\text{PF}_6]$ ; 6.  $[\text{VBC}_4][\text{PF}_6]$

图 6 聚离子液体薄膜对水的吸附曲线(101 kPa, 25 °C)

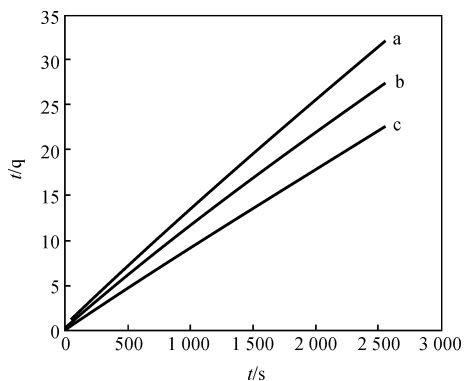


图 7  $[\text{BF}_4]$ 阴离子的聚离子液体对水吸附的 Bangham 线性拟合结果(101 kPa, 25 °C)

## 2.4 阴离子对聚离子液体吸附性能的影响

阴离子对聚离子液体吸附性能的影响结果如图 8 所示,当控制烷基取代基分别为甲基,乙基和丁基时,以  $[\text{BF}_4]$  为阴离子的聚离子液体对水的吸附量要大于以  $[\text{PF}_6]$  为阴离子的聚离子液体。表 1 为甲基取代,不同阴离子配对的聚离子液体对水吸附的 Bangham 线性拟合结果。由表可知,25 °C、常压下,  $\text{P}[\text{VBC}_1][\text{BF}_4]$  的平衡吸附量要大于  $\text{P}[\text{VBC}_1][\text{PF}_6]$ 。对于不同阴离子配对的乙基和丁基取代的聚离子液体也表现相同的趋势。

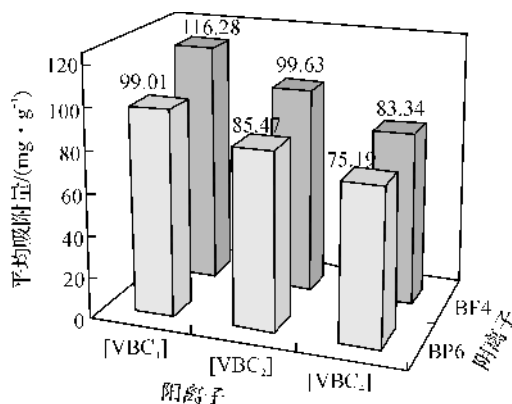


图8 不同组成结构的聚离子液体对水的吸附量 (101 kPa, 25 °C)

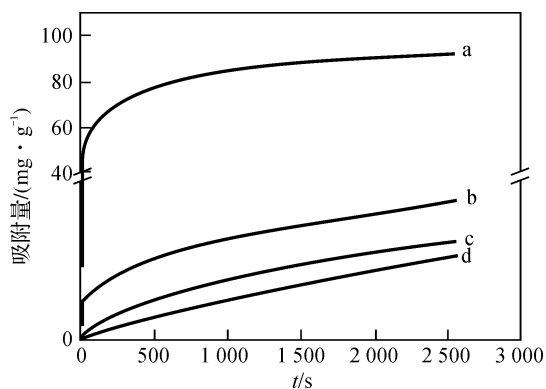
表1 不同阴离子配对的聚离子液体对水吸附的 Bangham 线性拟合结果

样品名称	平衡吸附量 $q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	扩散率常数 $K_s \times 10^3 /$ $(\text{mg} \cdot \text{s}^{-1})$	拟合系数 $R^2$
P[VBC <sub>1</sub> ][PF <sub>6</sub> ]	99.01	3.81	0.999
P[VBC <sub>1</sub> ][BF <sub>4</sub> ]	116.28	3.23	0.999

## 2.5 待吸附液性质对聚离子液体吸附性能的影响

图9为P[VBC<sub>1</sub>][PF<sub>6</sub>]分别在水, 甲醇, 乙醇, 甲基叔丁基醚溶剂中的吸附行为。由图9可知, 聚离子液体对不同溶剂的吸附行为都表现出随着时间的增大, 吸附量逐渐增大, 再逐渐趋于平衡, 吸附速率随着时间的增大逐渐减小。利用 Bangham 孔道扩散模型对吸附行为进行线性拟合, 结果如表2所示。由表2可知, Bangham 孔道扩散模型能够很好的拟合聚离子液体对水, 甲醇, 乙醇的吸附行为, 拟合相关系数  $R^2 > 0.98$ 。此外还发现, 溶剂的极性越大, 平衡吸附量  $q_e$  越大。可能原因是聚离子液体本身具有一定的极性, 能够增大强极性溶剂的吸附量。值得注意的是, P[VBC<sub>1</sub>][PF<sub>6</sub>]对甲基叔丁基醚吸附行为的线性拟合结果  $R^2 = 0.957$ , 相比之下, 线性相关性要差。其原因是 Bangham 孔道扩散模型所拟合的吸附过程只考虑溶剂的吸附, 而不考虑溶剂的脱附过程。甲基叔丁基醚低沸点, 易挥发, 在吸附过程中容易发生脱附, 因此 Bangham 孔道扩散模型不能如实的反应其吸附行为。

同时, 利用 Bangham 孔道扩散模型模拟了其它几种具有不同组成结构的聚离子液体膜对不同极性溶剂吸附行为(表3)。由表3可知, 这些聚离子液体对水、甲醇及乙醇的吸附行为与P[VBC<sub>1</sub>][PF<sub>6</sub>]相一致, 即强极性溶剂有利于增大聚离子液体膜的吸附量。



a. 水; b. 甲基叔丁基醚; c. 甲醇; d. 乙醇

图9 P[VBC<sub>1</sub>][PF<sub>6</sub>]对水、甲基叔丁基醚、甲醇、乙醇的DCA 吸附曲线 (101 kPa, 25 °C)

表2 P[VBC<sub>1</sub>][PF<sub>6</sub>]吸附不同溶剂的 Bangham 线性拟合结果

待吸附液	平衡吸附量 $q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	拟合系数 $R^2$	扩散率常数 $K_s \times 10^3 /$ $(\text{mg} \cdot \text{s}^{-1})$
甲醇	16.18	0.988	8.78
乙醇	10.14	0.997	19.89
水	99.01	0.999	6.35
甲基叔丁基醚	33.00	0.957	0.35

表3 聚离子液体对于不同溶剂的平衡吸附量

样品名称	平衡吸附量 / $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$			
	甲基叔丁基醚	水	甲醇	乙醇
P[VBC <sub>1</sub> ][BF <sub>4</sub> ]	56.18	116.28	17.79	7.22
P[VBC <sub>2</sub> ][BF <sub>4</sub> ]	36.36	99.01	15.22	7.04
P[VBC <sub>4</sub> ][BF <sub>4</sub> ]	18.09	83.33	11.62	5.87
P[VBC <sub>1</sub> ][PF <sub>6</sub> ]	32.78	99.01	16.18	6.93
P[VBC <sub>2</sub> ][PF <sub>6</sub> ]	19.67	85.47	13.22	6.40
P[VBC <sub>4</sub> ][PF <sub>6</sub> ]	17.77	75.18	8.83	5.25

## 3 结论

通过自由基聚合制备了咪唑类聚离子液体。利用 DCA 研究聚离子液体薄膜对于不同溶剂的吸附行为。研究结果表明:

a) 聚离子液体对甲醇、乙醇以及水的吸附过程能利用 Bangham 孔道扩散模型来进行描述。

b) 阴离子配对相同的聚离子液体, 溶剂的吸附量随咪唑环上取代烷基链的增长而减小。

c) 烷基取代相同的聚离子液体, 溶剂的吸附量随阴离子疏水性的增大而减小。

d) 吸附纯溶剂时, 聚离子液体的吸附量随溶剂极性的增大而增大。



## 参考文献:

- [1] MECERREYES D. Polymeric ionic liquids: broadening the properties and applications of polyelectrolytes[J]. *Progress in Polymer Science*, 2011, 36(12):1629-1648.
- [2] WILLAUER H D, HUDDLESTON J G. Room temperature ionic liquids as novel media for “clean” liquid-liquid extraction[J]. *Chem. Commun.*, 1998, 16(16):1765-1766.
- [3] SOLL S, ANTONIETTI M, YUAN J. Poly (ionic liquid) nanoparticles as novel colloidal template for silica nanocasting[J]. *Polymer*, 2014, 55(16):3415-3422.
- [4] YANG Y, AMBROGI M, KIRMSE H, et al. Poly (ionic liquid) core turns hollow silica spheres into amphiphilic nanoreactor in water [J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 27(1):127-132.
- [5] BATRA D, SEIFERT S, VARELA L M, et al. Solvent - mediated plasmon tuning in a gold-nanoparticle-poly (ionic liquid) composite [J]. *Advanced Functional Materials*, 2007, 17(8):1279-1287.
- [6] TANG J, SHEN Y, RADOSZ M, et al. Isothermal carbon dioxide sorption in poly (ionic liquid) s [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(20):9113-9118.
- [7] YE Y, ELABD Y A. Anion exchanged polymerized ionic liquids: high free volume single ion conductors[J]. *Polymer*, 2011, 52(5):1309-1317.
- [8] SIMON P, SAMAN G, PATRICK H, et al. Polyfluorene polyelectrolyte nanoparticles: synthesis of innovative stabilizers for heterophase polymerization. [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2014, 35(22):1925-1930.
- [9] WANG L, CAO B, WANG S D, et al. H<sub>2</sub>S catalytic oxidation on impregnated activated carbon: experiment and modelling [J]. *Chem. Eng. J.*, 2006, 118(3):133-139.
- [10] LIU J F, JIANG G B, CHI Y G, et al. Use of ionic liquids for liquid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Anal. Chem.*, 2003, 75(21):5870-5876.

## Adsorption Behavior of Alkyl Substituted Imadazolium-Based Poly (Ionic Liquid)

PAN Chuanyong, FANG Wangkai, XU Yunxia, ZHANG Wei

(School of Sciences, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** In this study, the chlorine salt ionic liquids were prepared by using 1-methyl imidazole (1-ethylimidazole or 1-butyl imidazole) and 4-vinylbenzylchloride. The corresponding imadazolium-based poly (ionic liquid) s (PILs) were synthesized through free radical polymerization after an anion exchange reaction with NaBF<sub>4</sub> and KPF<sub>6</sub> respectively and their adsorption behavior for different organic solvents were investigated. ATR-FTIR, <sup>1</sup>H NMR and static water contact angle were used to characterize the structure and property of PIL membrane. The adsorption behavior of the as-prepared PIL membrane in water, methyl alcohol, ethyl alcohol and MTBE (methyl tert-butyl ether) were investigated by dynamic contact angle (DCA). The results indicate that adsorption behaviors of PIL membrane for organic solvents can be well fitted with the Bangham pore diffusion model, and the adsorption property is closely related to the structure of PIL. For PIL paired by the same kind of anion, the shorter the alkyl chains substituted on the imidazole ring of PILs are, the more the adsorption amount of the solution is. With the identical alkyl substituted on the imidazole ring, the adsorption amount increases with enhancing the hydrophilicity of anion of PILs.

**Key words:** poly(ionic liquid); adsorption amount; separation materials; pore diffusion

(责任编辑: 许惠儿)