

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

室溫離子液體在原子轉移自由基聚合反應之研究 研究成果報告(精簡版)

計畫類別：個別型
計畫編號：NSC 95-2221-E-041-022-
執行期間：95年08月01日至96年07月31日
執行單位：嘉南藥理科技大學化妝品應用與管理系

計畫主持人：何文岳

計畫參與人員：碩士班研究生-兼任助理：徐良義、呂葳婕



處理方式：本計畫涉及專利或其他智慧財產權，2年後可公開查詢

中華民國 96 年 08 月 10 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 成果報告
 期中進度報告

室溫離子液體在原子轉移自由基聚合反應之研究

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 95-2221-E-041-022-

執行期間： 95 年 8 月 1 日至 96 年 7 月 31 日

計畫主持人：何文岳

共同主持人：

計畫參與人員： 呂葳婕、徐良義



成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、
列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：嘉南藥理科技大學化妝品應用與管理系

中 華 民 國 96 年 8 月 10 日

一、摘要

本研究利用室溫離子液體為溶劑以 1-乙烯咪唑為反應單體進行原子轉移自由基聚合反應之研究。在室溫離子液體的合成上，以 1-甲基咪唑為原料，經由烷基化與陰離子交換反應後，製備出 6 種室溫離子液體。接著以此室溫離子液體為溶劑，利用氯化銅(II) 為催化劑進行 1-乙烯咪唑單體的原子轉移自由基聚合反應研究，由反應之結果顯示聚合物分子量之分布範圍主要受到離子液體黏度之影響，而離子液體的黏度越低，則聚合物分子量之分布會越狹窄。

關鍵詞：離子液體，原子轉移自由基聚合，1-甲基咪唑，1-乙烯咪唑

Abstract

This research was about atom transfer radical polymerization of 1-vinylimidazole in room temperature ionic liquid. Six room temperature ionic liquids were synthesized by using 1-methylimidazole as starting material, CuCl_2 was selected as catalyst in atom transfer radical polymerization reaction of 1-vinylimidazole in the synthetic ionic liquids. The results reveal polydispersity was major influence by ionic liquid's viscosity. By the way, the lower viscosity of the solvent, the narrower polydispersity of the polymer.

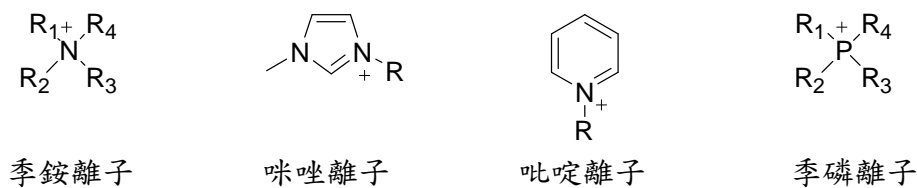
Keywords: ionic liquid, Atom Transfer Radical Polymerization, 1- methylimidazole, 1- vinylimidazole

二、前言

原子轉移自由基聚合反應為利用 Cu(I) 、 Cu(II) 、 Fe(II) ...等過渡金屬鹵化物為催化劑，在自由基聚合反應的過程中，利用金屬錯鹽反覆進行氧化還原反應，控制自由基濃度維持在一個固定的低濃度下、減少終止反應的發生，來獲得一狹窄分子量分佈之聚合物之活性聚合技術。¹ 離子液體(ionic liquid)為帶正電的有機陽離子與帶負電的有機或無機陰離子所組成之離子化合物，一般離子液體的陽離子主要為季銨離子與磷化物所組成，其中包括了季銨離子(ammonium)及咪唑離子(imidazolium)、吡啶離子(pyridinium)以及季磷離子(phosphonium)等類之化合物(圖一)。² 而陰離子部分的結構則包含了有 Cl^- 、 Br^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$...等不同有機或無機陰離子的種類，且其熔點需小於 100°C ，若室溫下即呈現液態則又可稱室溫離子液體(room temperature ionic liquid, RTIL)，由於離子液體可於寬廣的溫度範圍內處於液體狀態，並具有低蒸氣壓、不易燃、對熱穩定等特性，可避免目前化工製程中利用揮發性有機溶劑所造成的污染以及可提高生產製程之安全性，³ 因此近年來受到不少研究團隊的重視。

利用離子液體在聚合反應的研究上，Rogers 分別以 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (C_4ImPF_6)之離子液體或苯為溶劑，進行甲基丙烯酸甲酯自由基聚合反應，比較反應結果顯示以 C_4ImPF_6 離子液體為溶劑其聚合物之分子量較以苯的系統高

出 10 倍。⁴ Davis 利用 甲基丙烯酸酯等單體在離子液體中進行加成-斷裂鏈轉移聚合反應，其反應後聚合物之分子量之分布 (polydispersity, PD) 可控制在相當狹窄之範圍，且其聚合反應速率亦有較一般傳統溶液聚合反應為快。⁵ Ma 亦利用 $C_4\text{ImPF}_6$ 之離子液體為溶劑探討 甲基丙烯酸甲酯之反向原子轉移自由基反應，發現只需為量之催化劑即可達到控制聚合物分子量分布在一狹窄的範圍。⁶



圖一離子液體的陽離子結構

在同一陽離子結構中，改變不同負離子種類，會對離子液體的黏度與親、疏水性有非常明顯的影響。² 而在相同負離子中，改變陽離子結構中烷基鏈的長短亦會影響離子液體熔點與黏度等物理特性。因此本研究藉由合成不同陰離子種類與不同碳鏈長度之離子液體為溶劑，探討 1-乙烯咪唑在此溶劑中進行原子轉移自由基聚合反應之影響。

三、研究方法

1. 主要儀器設備

1.1 ^1H 核磁共振光譜儀

採用 Bruker Avancetm DPX-200 型核磁共振光譜儀測定之，化學位移單位為 ppm

1.2 凝膠滲透層析儀

以 Waters HPLC 液相層析儀，搭配 Waters 2414 Refractive Index Detector 檢測器與 Waters Styragel R DMAC HR1 HR3 HR4 管柱進行分子量及分子量分布之檢測。沖提溶劑為 dimethylacetamide (DMAc)，標準品為 TOSOH Corporation TSK standard 公司之聚苯乙烯，流速為 1.0 cc/min

2. 離子液體之合成

參考文獻之合成方法，⁷ 以 1-甲基咪唑為原料與不同碳鏈長度之鹵烷類化合物反應後，在經由陰離子交換反應後，即可製備出不同類型之室溫離子液體。以 $C_4\text{ImPF}_6$ 室溫離子液體之合成為例，其合成方法敘述如下：將 1-溴丁烷(16.4g, 0.12mole)慢慢加入至 1-甲基咪唑(8.2g, 0.10mole)與乙酸乙酯(20ml)的冰浴溶液中，加完後將反應溶液置於室溫下反應三天，產生不溶於乙酸乙酯之咪唑中間物，接著以乙酸乙酯(50ml x 4)清洗後，加入去離子水(100ml)與 KPF_6 (18.4g, 0.10mmole)，將混合溶液於室溫下反應 3 小時，加入乙酸乙酯(100ml)萃取，有機層經去離子水(30ml x 4)清洗、濃縮後可獲得產物 23.0g，產率 81%

^1H NMR(200 MHz, D_2O): δ 8.74(s, 1H), 7.52(d, 2H, $J=1.4\text{Hz}$), 7.47(d, 2H, $J=1.4\text{Hz}$), 4.24(t, 3H, $J=7.4\text{Hz}$), 3.94(s, 3H), 1.90(quintet, 2H, $J=7.4\text{Hz}$), 1.37(sextet, 2H, $J=7.4\text{Hz}$), 0.97(t, 3H, $J=7.4\text{Hz}$)

3. 原子轉移自由基聚合反應

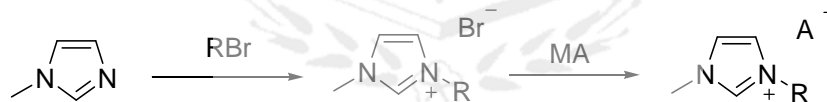
將 1-乙烯咪唑(940.0mg, 10.00mmole)、離子液體(2.82g)、2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) (32.8mg, 0.20mmole)、N,N,N',N''-pentamethyldiethylenetriamine (21.0mg, 0.12mmole)、氯化銅(CuCl_2) (0.02mmole, 2.7mg)依序放入反應瓶中，於 N_2 下經由 freeze-pump-thaw 循環操作三次後，反應溶液置於油浴 80°C 中於反應 1 小時，回至室溫接著加入甲醇稀釋，在乙酸乙酯中沉澱析出，固體產物經過濾在以乙酸乙酯清洗，接著經由真空乾燥後可獲得產物聚乙烯咪唑。

4. C_4ImPF_6 離子液體回收再利用試驗

將前述以 C_4ImPF_6 離子液體為溶劑所進行之原子轉移自由基聚合實驗中，過濾之濾液經濃縮後，再以乙醚清洗、真空乾燥後所回收之 C_4ImPF_6 離子液體，依序加入 1-乙烯咪唑(940mg, 10.00mmole)與 AIBN(32.8mg, 0.20mmole)，接著仿照上述聚合反應之操作程序進行實驗。

四、結果與討論

首先我們以 1-甲基咪唑為原料，將其分別與不同碳鏈長度之溴烷類化合物進行烷基化反應合成咪唑鹽後，在分別與 KPF_6 、 NaBF_4 或 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等離子鹽進行陰離子交換反應後，即可製備出不同類型之室溫離子液體。所合成之室溫離子液體之結構與黏度如表一所示：



離子液體	R	陰離子 A ⁻	黏度/cP
C_2ImNTf_2	C_2H_5	$\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$	$34(293\text{K})^8$
C_4ImNTf_2	C_4H_9	$\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$	$52(293\text{K})^8$
C_4ImBF_4	C_4H_9	BF_4^-	$86(296\text{K})^9$
C_6ImBF_4	C_6H_{13}	BF_4^-	$177(296\text{K})^9$
C_4ImPF_6	C_4H_9	PF_6^-	$231(296\text{K})^9$
C_6ImPF_6	C_6H_{13}	PF_6^-	$499(296\text{K})^9$

表一 室溫離子液體之結構與黏度

由於文獻中指出 C_4ImPF_6 對金屬催化劑有良好的互溶性，⁶ 因此我們首先 C_4ImPF_6 為溶劑，在添加微量的 CuCl_2 催化劑下進行 1-乙烯咪唑之原子轉移自由基聚合反應。並且比較不加入 CuCl_2 催化劑，以及反應後離子液體回收後再使用，對行自由基聚合反應之影響。其反應結果如表二所示：

項目	催化劑	Mnx10 ⁴	PD	轉換率(%)
1	無	1.94	2.05	98
2	CuCl ₂	4.38	1.84	90
3	Reused	2.72	2.15	97

表二 C₄ImPF₆ 離子液體進行自由基聚合反應之結果

由表二結果顯示：在項目 2 中所加入微量的 CuCl₂，可使反應後聚乙烯咪唑的分子量分布較未添加催化劑(項目 1)為窄且聚合之程度亦較高。而在項目 3 使用回收之溶劑系統所進行的結果與項目 1 類似，推測原因可能是聚乙烯咪唑結構上的氮原子對金屬有良好的配位能力，因此經過回收後之離子液體溶液系統中並無存留先前催化劑而導致相似的結果。

此外，將 1-乙烯咪唑與所合成之不同種類室溫離子液體中進行原子轉移自由基聚合反應，經純化後以凝膠滲透層析儀檢測分子量及分子量分布，其結果如表三所示：

項目	離子液體種類	Mn x10 ⁴	PD	轉換率(%)
1	C ₂ ImNTf ₂	2.25	1.20	99
2	C ₄ ImNTf ₂	6.06	1.59	97
3	C ₄ ImBF ₄	2.12	1.42	99
4	C ₆ ImBF ₄	2.87	1.76	95
5	C ₄ ImPF ₆	4.38	1.84	90
6	C ₆ ImPF ₆	3.14	1.93	98

表三 不同種類之離子液體進行原子轉移自由基聚合反應之結果

由表三之結果顯示：聚乙烯咪唑分子量之分布範圍與離子液體黏度有相當大的關聯，而當離子液體的黏度越低，則聚合物分子量之分布會越狹窄。若選擇低黏度之 C₂ImNTf₂ 離子液體為溶劑，在添加微量的 CuCl₂ 催化劑下在相對短的反應時間，聚乙烯咪唑的轉化率不僅可達到 99% 且其 PD 值可達 1.20 (項目一)。

五、計畫成果自評

本研究探討離子液體在原子轉移自由基聚合反應之影響，在選擇低黏度之離子液體溶劑添加微量且便宜的 CuCl₂ 催化劑進行自由基聚合反應，即可達到相當良好的 PD 值與高的轉化率，有助於精密高分子材料的開發。相關研究成果業已整理，預計發表中。

六、參考文獻

1. Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614.
2. Seddon, K. R.; Stark, A.; Torres, M.-J. *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 2275.
3. Rogers, R. D.; Seddon, K. R. *Ionic Liquids: Industrial Applications to Green Chemistry*; American Chemical Society: Washington, DC, **2002**.
4. Hong, K.; Zhang, H.; Mays, J. W.; Visser, A. E.; Brazel, C. S.; Holbrey, J. D.; Reichert, W. M.; Rogers, R. D. *Chem. Commun.* **2002**, 1368
5. Perrier, S.; Davis, T. P.; Carmichael, A. J.; Haddleton, D. M. *Chem. Commun.* **2002**, 2226.
6. Ma, H.; Wan, X.; Chen, X.; Zhou, Q.-F. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2006**, *44*, 143.
7. Huddleston, J. G.; Willauer, H. D.; Swatloski, R. P.; Visser, A. E.; Rogers, R. D. *Chem. Commun.* **1998**, 1765.
8. Hagiwara, R.; Ito, Y. *J. Fluor. Chem.* **2000**, *105*, 221.
9. Strehmel, V.; Laschewsky, A.; Wetzel, H.; Görnitz, E. *Macromolecules*, **2006**, *39*, 923.

