

聚离子液体的合成及其在吸附分离领域中的应用研究进展

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2021.02.008

刘文勇 廖希智 李春涛
钟环宇 牛柄翰 张欣

湖南工业大学

包装与材料工程学院

生物质纤维功能材料湖南省

重点实验室

湖南 株洲 412007

摘要: 聚离子液体 (PILs) 能结合离子液体与聚合物的优点, 兼具优异的机械稳定性、加工性、离子导电性和化学相容性等, 近年来受到学术界的广泛关注。介绍了聚离子液体的分类及合成方法, 综述了聚离子液体在吸附分离领域的应用, 并对聚离子液体发展进行了展望。未来有关聚离子液体的研究中, 化学结构与性能之间的构效关系、新型聚离子液体的合成及其应用将是聚离子液体重要发展方向。

关键词: 聚离子液体; 二氧化碳吸附; 芳香烃吸附; 胺硫吸附; 蛋白质吸附

中图分类号: TB324; O658

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2021)02-0062-12

引文格式: 刘文勇, 廖希智, 李春涛, 等. 聚离子液体的合成及其在吸附分离领域中的应用研究进展 [J]. 包装学报, 2021, 13(2): 62-73.

1 研究背景

离子液体 (ionic liquids, ILs), 顾名思义是指全部由阴阳离子组成的液体, 为一种盐类化合物。除高温熔融盐外, 大部分离子液体的熔点均低于 100 °C, 在室温或接近室温时呈液态, 故也被称之为室温离子液体。离子液体的本质是由阴离子和阳离子通过离子键形成的有机盐^[1], 具有挥发性低、热稳定性和电化学稳定性好、可设计、可再生等特性, 是一种“绿色溶剂”^[2], 广泛应用于有机合成和聚合反应^[3]、电化学^[4]、分析化学^[5]、分离提纯^[6]、催化^[7]、纳米技术和生物技术^[8]等领域。尽管离子液体在诸多领域都显示出其特殊的优势, 但在实际应用中仍存在以下局限性: 1) 其为液体状态, 不便于成型加工及储藏

运输, 容易发生泄漏; 2) 阴阳离子间的强相互作用导致其黏度较大, 在使用过程中的能耗较大; 3) 低饱和蒸气压使其具备难挥发等优点, 但在其纯化过程中也无法采用常规的提纯方法, 导致纯化成本较高且操作繁琐。上述问题均使离子液体的应用受到限制, 因此, 人们迫切寻求一种新型的离子液体。

聚离子液体 (poly(ionic liquids), PILs), 是由聚合物和离子液体通过化学键组成的一类化合物, 一般为非结晶性无定形材料, 在室温下通常以固体或凝胶的形式存在, 其不仅保留离子液体的部分特性, 而且聚合物的存在也使其具有优异的机械稳定性、成型加工性及可设计性, 能将离子液体与聚合物的优点充分结合, 在一定程度上克服了离子液体的局限, 并拓展了聚合物的应用空间。

收稿日期: 2021-01-06

基金项目: 湖南省教育厅科学研究重点资助项目 (20A156); 湖南省研究生科研创新项目 (CX20201035); 湖南工业大学研究生科研创新项目 (CX1904)

作者简介: 刘文勇 (1979-), 男, 湖南邵阳人, 湖南工业大学副教授, 主要从事绿色高分子材料方面的研究,

Email: liuwenyong@hut.edu.cn

聚离子液体的发展最早可追溯到20世纪中期, G. B. Butler等^[9-11]通过自由基反应制备了一系列不饱和卤代季铵盐、不饱和卤化叔铵, 并以此为中间体, 合成了水溶性和非水溶性聚合物。随后, J. C. Salamone等^[12]合成了几种单体乙烯基咪唑盐及其聚合物。A. Benjelloun等^[13]通过自由基聚合制备得到了乙烯基吡啶类聚离子液体。即使如此, 聚离子液体并没有受到广泛关注。直至1998年, H. Ohno等^[14]成功合成了侧链上含咪唑或磺酰胺的乙烯基聚离子液体, 并将其应用到电化学领域。自此, 聚离子液体引起了研究者的广泛关注, 相关报道也越来越多, 促进了聚离子液体的快速发展。

目前, 聚离子液体的应用领域已从起初的电化学领域拓展到气体及其他有机物分离、催化、生物医学等领域, 但其在诸多领域的应用仍处于起步阶段, 还需对其结构与性能之间的构效关系进行深入研究。进一步丰富其种类, 充分挖掘聚离子液体的潜力, 拓宽其实际应用领域, 将是今后聚离子液体发展的重要方向。

2 聚离子液体的分类及合成

2.1 聚离子液体的分类

聚离子液体的种类繁多, 通常按照化学结构进行分类(如图1所示), 主要可分为以下3种。

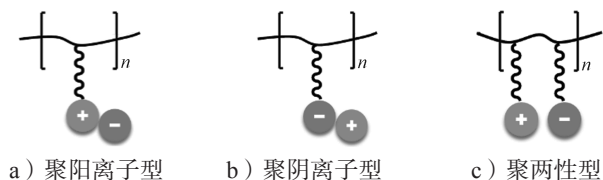


图1 聚离子液体的化学结构种类

Fig. 1 Chemical structure types of poly(ionic liquids)

1) 聚阳离子型离子液体, 即阳离子通过共价键形式与聚合物主链相连。目前, 大部分聚离子液体为聚阳离子型。常见的阳离子有咪唑阳离子、四烷基铵阳离子、吡啶阳离子、吡咯烷酮阳离子等。

2) 聚阴离子型离子液体, 即阴离子以共价键形式与聚合物主链相连。常见的阴离子有磺酸根、羧酸根及磷酸根等。由于阴离子型离子液体单体更难合成, 聚阴离子型离子液体种类远少于聚阳离子型。

3) 聚两性型离子液体, 即阴、阳离子均通过共价键与聚合物主链相连^[15], 一般通过离子液体单体直接聚合得到。离子液体单体结构中常见的阴离子有

丙烯酸根离子、烯炔磺酸根离子等, 阳离子有乙烯基咪唑阳离子、乙烯基吡咯阳离子等。相较于聚阳离子型离子液体和聚阴离子型离子液体, 有关聚两性型离子液体的研究较少。

2.2 聚离子液体的合成

聚离子液体的合成主要采用直接聚合法(direct polymerization)和化学修饰法(chemical modification)两种线路, 其合成原理图如图2所示。

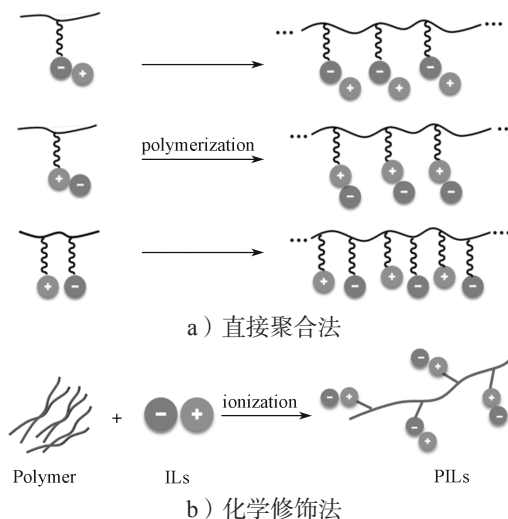


图2 聚离子液体的合成原理图

Fig. 2 Synthetic schematic diagram of poly(ionic liquids)

利用上述方法合成聚离子液体时, 目前常用的聚合技术有可逆加成-断裂链转移聚合(reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization, RAFT)、原子转移自由基聚合(atom transfer radical polymerization, ATRP)、开环易位聚合(ring-opening metathesis polymerization, ROMP)等^[16-19]。

2.2.1 直接聚合法

直接聚合法是指将含有离子液体结构的单体直接通过聚合得到聚离子液体。常用的聚离子液体单体结构类型有: 乙烯基类、苯乙烯类、丙烯酸类、丙烯酸酯类及其他单体类。通过直接聚合法制备得到的聚离子液体具有纯度高、主链上所有位点均含有离子液体等优点。

利用直接聚合法制备聚离子液体最早可追溯到1951年, G. B. Butler等^[11]通过自由基反应成功合成了不饱和卤代季铵盐及其聚合物, 并研究其反应机理。这一发现为直接聚合法制备聚离子液体奠定了基础, 但当时并未引起学者们的广泛关注。直至1998年, H. Ohno等^[14]以直接聚合法成功合成了侧链上含咪

唑或磺酰胺的乙烯基聚离子液体, 并研究其离子导电性能, 将其应用到电化学领域。自此, 研究人员开始关注聚离子液体的研究, 利用直接聚合法制备聚离子液体的相关报道也越来越多。

目前, 聚离子液体材料大多基于乙烯基类离子液体制备得到。1973年, J. C. Salamone等^[12]首次合成了几种乙烯基咪唑类聚离子液体, 发现随着离子液体单体烷基链的增长, 聚离子液体的亲水性随之下降。随后, M. Hirao等^[20]合成系列乙烯基类聚离子液体, 并将其应用到电化学领域。2005年, Tang J. B.等^[21]利用乙烯基苄基三甲基氯化铵与四氟硼酸钠反应得到离子液体, 同样通过自由基聚合得到乙烯基类聚离子液体。

随着对乙烯基类聚离子液体研究的深入, 越来越多的合成技术被引入聚合过程中。2009年, H. Mori等^[22]以黄原酸酯为链转移剂, 通过RAFT法合成了系列乙烯基咪唑盐类聚离子液体, 实现了对其相对分子质量及其分布的精准控制。2011年, Yuan J. Y.等^[23]同样以RAFT法合成了一种对温度及离子浓度具有双重响应的乙烯基咪唑类聚离子液体。同年, C. Detrembleur等^[24]通过一种新的合成方法——有机金属钴介导自由基聚合法(organometallic cobalt mediated radical polymerization, CMRP), 合成了乙烯基咪唑类聚离子液体。2015年, Gao C.等^[25]以双乙烯基咪唑类离子液体为单体、三嵌段共聚物P123(EO20PO70EO20)为软模板, 通过自由基聚合合成了一种可调孔结构的多层介孔聚离子液体。Ma F. R.等^[26]合成了乙烯基咪唑类聚离子液体, 并将其负载于多孔纤维布上, 制备了一种高性能固态锂电池电解质, 其在电化学领域具有潜在应用价值。

近年来, 除乙烯基类离子液体单体外, 以苯乙烯类离子液体为单体聚合制备聚离子液体也取得了一定的进展。2005年, Tang H. D.等^[27]以苯乙烯为聚合单体, 首次通过ATRP法合成了不同阴离子的咪唑类聚离子液体。2012年, A. Wilke等^[28]通过简单自由基聚合合成了苯乙烯基咪唑类聚离子液体。随后, T. Matsumoto等^[29]通过RAFT法合成了一种两性型苯乙烯类离子液体嵌段共聚物, 该共聚物具有优异的离子导电性能。与此同时, E. Mapesa等^[30]以苯乙烯为单体, 利用RAFT法将其与1-[ω -甲基丙烯酸酯氧基癸基]-3-正丁基咪唑溴盐(1BDIMaBr)离子液体反应制备得到三嵌段聚合物, 并对其进行了阴离子交换,

合成了不同阴离子的苯乙烯类聚离子液体。

此外, 丙烯酸类、丙烯酸酯类及其他单体类也逐步发展起来。2004年, S. Washiro等^[31]制备了系列丙烯酸酯基咪唑盐, 将离子液体单体与偶氮二异丁腈(azodiisobutyronitrile, AIBN)混合, 并向其中加入环氧乙烷单体, 最终成功合成了环氧乙烷类聚离子液体。与此同时, 活性自由基聚合也被应用到该类单体聚合过程中。K. Vijayakrishna等^[32]将3种咪唑基溴化离子液体在70℃的甲醇溶液中与甲基丙烯酸(methacrylic acid, MAA)混合, 通过RAFT合成了3种丙烯酸类聚离子液体。另外, 其他学者也将该类单体与其他活性单体共聚, 从而拓展其应用。K. M. Meek等^[33]将甲基丙烯酸甲酯与1-[(2-甲基丙烯酸氧基)乙基]-3-丁基咪唑溴反应得到两嵌段共聚物, 再通过阴离子交换得到系列丙烯酸酯类聚离子液体。2018年, S. Jana等^[34]将低聚(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3-正丁基-1-乙烯基咪唑溴([VBUIm][Br])共聚, 得到系列有双重热敏响应行为的丙烯酸酯类聚离子液体。

直接聚合法是制备聚离子液体中较常用的方法, 但在聚合过程中离子液体单体对杂质高度敏感, 且其纯化过程繁琐复杂, 因此聚合工艺至今仍是一个难点, 阻碍了直接聚合法制备聚离子液体发展。

2.2.2 化学修饰法

由于直接聚合法制备聚离子液体存在一定的局限性, 研究者不断寻求新的合成方法用以合成聚离子液体。近年来, 随着对聚离子液体研究的深入, 研究者们发现, 某些带有离子化反应活性官能团的单体通过聚合得到的大分子, 经过化学修饰也可实现离子化, 进而制备聚离子液体。由于此法是通过化学修饰合成聚离子液体, 所以此法被称为“化学修饰法”。与直接聚合法相比, 化学修饰法具有操作简单、反应条件温和等优点, 且其以现有聚合物或共聚物为基材, 通过对单体的聚合度、结构及组成进行选择, 即可制备相对分子质量及其分布可控、结构和功能多样的聚离子液体, 从而丰富PILs的理化性质。

根据聚合物所含基团的不同, 化学修饰法制备聚离子液体主要有两种思路: 1) 将侧链上含杂环、叔胺或膦基团的聚合物季铵化或质子化得到PILs; 2) 对侧基或端基中含有可阴离子化基团(卤素原子、羧酸根、磺酸根等)的聚合物, 利用其与叔胺、膦或

相应的杂环化合物发生离子化反应合成 PILs^[35]。

目前, 常用卤代烷^[36]、三氟甲磺酸甲酯^[37]、硫酸二甲酯^[38]或双(三氟甲基磺酰)亚胺^[39]等与侧链上含杂环、叔胺或膦基团的聚合物相互作用转化为 PILs。其中, 卤代烷应用最为广泛。1957年, H. Ladenheim 等^[40]以聚 4-乙炔基吡啶为聚阳离子骨架, 与溴乙酸乙酯反应, 合成一种吡啶溴盐。1986年, Chiang C. K. 等^[41]用含不同阴离子(Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 CF_3SO_3^-)的锂盐与聚乙烯亚胺反应, 得到系列聚离子液体。此后, 众多学者利用带卤素化合物与吡啶类、季铵盐类聚阳离子反应, 得到多种聚离子液体^[42-45]。2007年, Y. Akgöl 等^[46]合成阳离子改性聚磷腈(PAZ^+)和阴离子改性聚磷腈(PAZ^-), 并以此制备了多层膜。同年, Li M. Y. 等^[47]以聚乙烯基吡啶为阳离子, 丙烯腈为阴离子合成了聚离子液体。2012年, O. D. Thomas 等^[48]以聚苯并咪唑为阳离子, 碘离子为阴离子合成了聚离子液体, 通过氢氧化钾进行阴离子交换, 制备第一个氢氧导电化合物。随后, R. S. Bhavsar 等^[49]合成阴离子不同的聚苯并咪唑盐, 并探究了阴离子对其物理性能的影响。随着研究的深入, 利用三氟甲磺酸甲酯、硫酸二甲酯及双(三氟甲基磺酰)亚胺提供阴离子合成聚离子液体也逐步发展起来。如 Chiang L. Y. 等^[37]合成聚奎琳, 并将其与硫酸二甲酯及三氟甲磺酸盐反应得到相应的聚离子液体, 发现三氟甲磺酸盐的活性远高于硫酸二甲酯。M. M. Obadia 等^[36]以双(三氟甲基磺酰亚胺)为阴离子, 合成了 1, 2, 3-三唑基聚离子液体。

利用叔胺、膦或相应的杂环化合物与侧基或端基中含可阴离子化基团的聚合物发生离子化反应, 也是化学修饰法合成聚离子液体的一种重要途径。目前, 大部分研究主要集中在卤素原子、羧酸根与磺酸根 3 类阴离子基团。1998年, U. Wendler 等^[50]通过可控自由基聚合合成不同嵌段长度及长度比的乙炔基苄基氯与苯乙烯的 AB 嵌段共聚物, 利用氯原子与叔胺发生离子化反应, 得到聚离子液体。近年来, 利用该途径制备聚离子液体的相关报道越来越多, 且更多的合成技术被引入到该方法中。Choi J. H. 等^[51]通过 RAFT 法将苯乙烯与 2-溴丙烯酸乙酯聚合得到聚合物前驱体, 再通过其与 1-丁基咪唑季铵化反应合成嵌段共聚物 PS-b-PAEBIm-Br, 最后利用阴离子交换得到了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。随后, Hu H. Y. 等^[52]通过环

氧氯丙烷开环聚合得到聚环氧氯丙烷, 与 1-丁基咪唑季铵化反应得到聚离子液体。2019年, C. A. Dunn 等^[53]以 4-氯甲基苯乙烯(4-vinylbenzyl chloride, VBC)为单体, 通过 RAFT 聚合制备聚 4-氯甲基苯乙烯(PVBC), 并将聚合物与 N-乙炔基咪唑(EMIm)和 N-甲基咪唑(NMIm)进行苄基化反应, 合成了不同阴离子的聚离子液体。

3 聚离子液体在吸附分离领域的应用

聚离子液体结合了离子液体与聚合物的优点, 不仅保留了离子液体的一些特有性质, 如良好的热稳定性和化学稳定性、高离子导电性, 同时也兼具了聚合物优良的力学性能、加工性能及可设计性等优点, 因此, 聚离子液体被广泛应用于吸附分离领域。PILs 结构具有可设计性, 可针对物质特定的分子结构, 设计、优选聚离子液体的阴阳离子结构, 引入具有分离选择性的官能团, 从而实现高效吸附分离。目前, 聚离子液体已被广泛用于二氧化碳(CO_2)、芳香烃、胺类物质、有机硫化物及蛋白质等物质的吸附分离领域。

3.1 在 CO_2 吸附中的应用

CO_2 作为一种大气中含量最高的温室气体, 是造成全球气候变暖的主要原因, 因此研究 CO_2 吸附具有重要价值。近年来, 研究人员发现将 ILs 通过化学键方式引入到高分子材料或多孔材料中, 得到的 PILs 充分结合离子液体吸附分离特性和聚合物材料固态特性, 不仅增大界面积、缩短扩散路径, 而且操作方便、可重复使用, 克服了 ILs 气液界面积小、黏度大的缺点。此外, PILs 在使用过程中的稳定性更好, 可以耐受更大流量和更高的使用温度。更重要的是, PILs 的使用大大降低了 ILs 的用量, 从而有效降低气体吸附材料的成本和价格^[54-55]。

PILs 对 CO_2 吸附主要分为物理吸附和化学吸附。其中, 物理吸附主要依靠 PILs 与 CO_2 分子间的库仑力, 受 PILs 中阴、阳离子的种类、体积及极性等因素影响。可通过调节 PILs 中阴、阳离子的结构, 引入可与 CO_2 发生反应的特征官能团(如氨基、有机弱酸根), 实现对 CO_2 的化学吸附, 可极大提高其吸附能力。

R. S. Bhavsar 等^[56]以聚二烯丙基二甲氯化铵(P[DADMA][Cl])和聚乙烯基苄基三甲胺氯化铵(P[VBtMA][Cl])为聚合物前驱体, 利用羧酸盐、

磺酸盐及无机盐对其进行阴离子交换。其中,以羧酸根为阴离子的聚离子液体对 CO₂ 吸附能力最强,且其对 H₂ 和 N₂ 具有强吸附选择性。此外,研究还发现含无机阴离子的聚离子液体对 CO₂ 的吸附能力与摩尔质量成正比。该课题组还考察不同氰根阴离子对 CO₂ 吸附能力的影响,得到了同样的结论^[57]。随后, A. S. Rewar 等^[58]合成了一系列高 CO₂ 吸附量的聚苯并咪唑类聚离子液体,并研究了阴离子 (NTf₂⁻、BF₄⁻、Ac⁻) 对 CO₂ 的吸附性能的影响,发现当阴离子为 BF₄⁻ 时, PILs 对 CO₂ 的吸附性能得到显著提升,且对 CO₂ 的吸附渗透选择性远高于 CH₄ 和 N₂。同时,同课题组的 S. V. Shaligram 等^[59]研究了阳离子的取代基官能团多环芳烃对聚苯并咪唑类聚离子液体 CO₂ 吸附性能的影响。结果表明,当多环芳烃取代基为萘时, PILs 对 CO₂ 的吸附性能比聚苯并咪唑类聚离子液体高出 10 倍。

除了 PILs 对 CO₂ 的吸附性能与其阴、阳离子结构密切相关之外,在 PILs 中加入离子液体单体形成复合膜及在主链中引入特殊官能团,也可改善其对 CO₂ 的吸附性能。L. C. Tomé 等^[60]制备一系列吡啶类聚离子液体,通过添加不同含量的离子液体 ([pyr₁₄] [NTf₂]⁺),得到一系列 PILs-ILs 复合膜。离子液体的加入增强了复合膜对 CO₂/N₂ 的渗透选择性,且当添

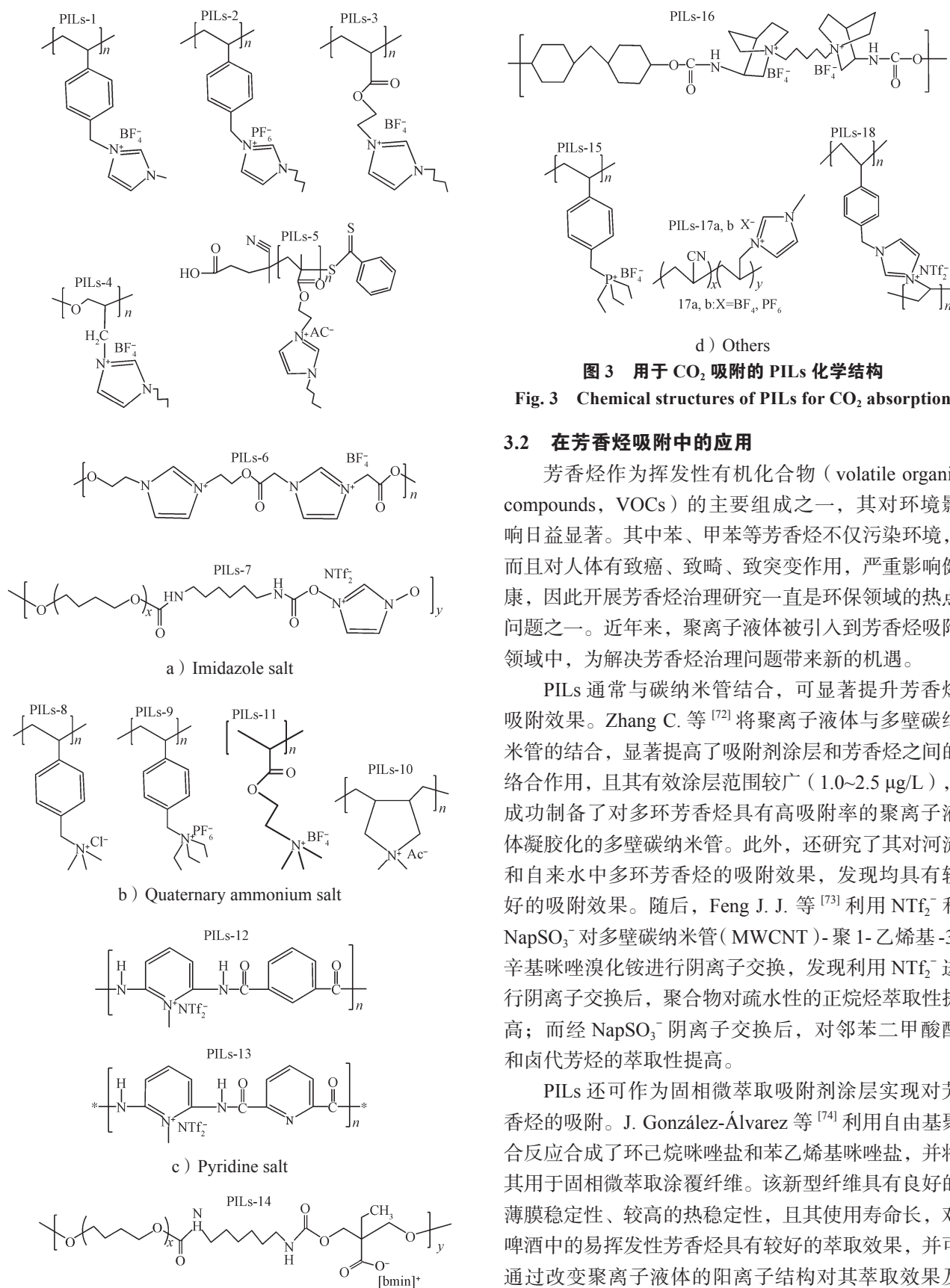
加离子液体质量分数为 20% 和 40% 时,复合膜对 CO₂/N₂ 的分离性能最好,相较纯聚合物离子液体膜,CO₂/N₂ 选择渗透性分别提高了 44% 和 36%。Hu H. 等^[61]合成了 5 种不同氨基含量的聚离子液体,发现聚离子液体对 CO₂ 的吸附性能与氨基含量成正比。同时温度、气体流速及含水量对 CO₂ 的吸附性能均有影响,其中含水量影响最为显著:当含水量从 0% 增加到 40%,CO₂ 的吸附量从 0.96 mol/mol 增加到 2.04 mol/mol。且在一定的温度范围内 (283~333 K),CO₂ 吸附量随温度的升高而迅速增加,但当温度超过 333 K 时,CO₂ 吸附量反而下降。M. S. Raja Shahrom 等^[62]合成了一系列结构特定型离子液体 (TSILs)、聚离子液体 (PILs) 和氨基酸类聚离子液体 (AAPILs),并研究了其对 CO₂ 的吸附效果。结果表明,就阳离子骨架而言,随烷基链长度增加,其对 CO₂ 的吸附性能也随之增强;与 TSILs、PILs 相比, AAPILs 的阴离子中带氨基,可与 CO₂ 发生化学吸附,进而表现出更好的吸附性能。

综上,可通过多方面改变 PILs 的化学结构,实现对 CO₂ 的高效吸附,近些年相关的报道也迅速增多。常见的咪唑类、季铵类、吡啶类及其他类 PILs 的 CO₂ 吸附性能如表 1 所示,各类 PILs 化学结构及编号如图 3 所示。

表 1 PILs 对 CO₂ 吸附性能的相关研究

Table 1 Research on the adsorption performance of PILs on CO₂

Serial number	Classification	PILs	CO ₂ adsorption capacity/ (mg/g)	Condition (P, T)	Reference
1		PILs-1	4.64	0.078 MPa, 295 K	[63]
2		PILs-2	3.16	0.078 MPa, 295 K	[21]
3		PILs-3	1.72	0.078 MPa, 295 K	[58]
4	Imidazole salt	PILs-4	2.49	0.078 MPa, 295 K	[64]
5		PILs-5	12.46	0.100 MPa, 298 K	[65]
6		PILs-6	4.77	0.086 MPa, 298 K	[66]
7		PILs-7	38.86	0.500 MPa, 298 K	[67]
8		PILs-8(VBTMA/PVBTMA)	11.37	1.000 MPa, 298 K	[62]
9	Quaternary ammonium salt	PILs-9	10.36	1.000 MPa, 298 K	[68]
10		PILs-10	46.01	2.000 MPa, 308 K	[56]
11		PILs-11	14.35	0.078 MPa, 295 K	[58]
12	Pyridine salt	PILs-12	8.10	0.100 MPa, 273 K	[69]
13		PILs-13	13.90	0.100 MPa, 273 K	[69]
14	Others	PILs-14	50.52	0.500 MPa, 298 K	[58]
15		PILs-15	3.03	0.100 MPa, 295 K	[57]
16		PILs-16	24.76	0.100 MPa, 273 K	[70]
17		PILs-17a	14.30	0.100 MPa, 273 K	[71]
18		PILs-17b	2.20	0.100 MPa, 273 K	[71]
19		PILs-18	20.24	0.100 MPa, 273 K	[28]

图3 用于 CO₂ 吸附的 PILs 化学结构Fig. 3 Chemical structures of PILs for CO₂ absorption

3.2 在芳香烃吸附中的应用

芳香烃作为挥发性有机化合物 (volatile organic compounds, VOCs) 的主要组成之一, 其对环境的影响日益显著。其中苯、甲苯等芳香烃不仅污染环境, 而且对人体有致癌、致畸、致突变作用, 严重影响健康, 因此开展芳香烃治理研究一直是环保领域的热点问题之一。近年来, 聚离子液体被引入到芳香烃吸附领域中, 为解决芳香烃治理问题带来新的机遇。

PILs 通常与碳纳米管结合, 可显著提升芳香烃吸附效果。Zhang C. 等^[72] 将聚离子液体与多壁碳纳米管的结合, 显著提高了吸附剂涂层和芳香烃之间的络合作用, 且其有效涂层范围较广 (1.0~2.5 μg/L), 成功制备了对多环芳香烃具有高吸附率的聚离子液体凝胶化的多壁碳纳米管。此外, 还研究了其对河流和自来水中多环芳香烃的吸附效果, 发现均具有较好的吸附效果。随后, Feng J. J. 等^[73] 利用 NTf₂⁻ 和 NapSO₃⁻ 对多壁碳纳米管 (MWCNT)-聚 1-乙炔基-3-辛基咪唑溴化铵进行阴离子交换, 发现利用 NTf₂⁻ 进行阴离子交换后, 聚合物对疏水性的正烷烃萃取性提高; 而经 NapSO₃⁻ 阴离子交换后, 对邻苯二甲酸酯和卤代芳烃的萃取性提高。

PILs 还可作为固相微萃取吸附剂涂层实现对芳香烃的吸附。J. González-Álvarez 等^[74] 利用自由基聚合反应合成了环己烷咪唑盐和苯乙烯咪唑盐, 并将其用于固相微萃取涂覆纤维。该新型纤维具有良好的薄膜稳定性、较高的热稳定性, 且其使用寿命长, 对啤酒中的易挥发性芳香烃具有较好的萃取效果, 并可通过改变聚离子液体的阳离子结构对其萃取效果及

选择性进行调节。随后,Chen L. 等^[75]以1-丙醇和1,4-丁二醇为致孔剂,将1-烯丙基-3-乙烯基咪唑氯(AV)和二乙烯基苯(DVB)交联共聚得到一种新型的聚离子液体。该聚离子液体作为吸附剂涂层能够通过多种相互作用有效萃取羟基苯甲酸、肉桂酸和山梨酸等有机酸防腐剂。此外,致孔剂的存在改善了材料的比表面积及孔隙率,从而有效提高了其萃取性。

3.3 在有机胺类及硫类化合物吸附中的应用

有机胺类化合物常被用于染料、农业及医药等化工行业的原料或中间体,是仅次于有机硫类化合物的恶臭污染物。有机胺类及硫类化合物大多具有高毒性、持久性及生物蓄积性等特点,对环境及人体均有较大危害。聚离子液体由于其在特异性吸附方面的应用价值,其在有机胺类及硫类化合物吸附领域引起了国内外学者广泛关注。

在有机胺类化合物吸附领域,聚离子液体常被用于固相微萃取吸附剂。He Y. 等^[76]合成1-乙氧基乙基-3-甲基咪唑双(三氟甲烷)磺酰亚胺盐([EeMIm][NTf₂]),首次利用浸渍了ILs的硅弹性体在熔融硅纤维表面交联制备了固相微萃取纤维,用于人尿样中甲基苯丙胺的检测。结果表明,该纤维最佳萃取范围为20~1500 μg/L,在该范围内其灵敏度高、重现性好,且萃取效率比空白弹性体提高了7.3倍。C. Cagliero 等^[77]在纤维表面涂覆聚离子液体,用于分析咖啡及咖啡粉中丙烯酰胺的含量。研究表明,聚离子液体涂层纤维对丙烯酰胺的检测极限为10 μg/L,表现出良好的分析精度和纤维间重现性。随后,该课题组又合成了双乙烯基苯基苯并咪唑双三氟磺酰亚胺和双1-乙烯-3-羟基咪唑双三氟磺酰亚胺,发现其对丙烯酰胺的检测极限可低至0.5 μg/L,表现出极高的灵敏性^[78]。

在有机硫类化合物吸附领域,章静^[79]以1-乙烯基咪唑和1,4-对二氯苯为原料合成了一种交联多孔聚离子液体,并研究其对模型油中噻吩(T)、苯并噻吩(BT)和二苯并噻吩(DBT)的吸附性能。结果表明,该聚离子液体对低浓度的DBT、BT和T均有较好的脱除效果,其对应饱和吸附量分别为7.02, 5.15, 4.08 mg/g。同时,又将1-乙烯基咪唑与二乙烯基苯共聚,制备了具有多孔结构的交联聚二乙烯基咪唑(P₂),再利用其与盐酸、氯代正丁烷和1,4-对二氯苯发生季铵化反应得到相应的聚离子液体。但与P₂相比,聚离子液体的吸附性能并没有明显提高。

常群岭^[80]以对氯甲基苯乙烯经自由基均聚反应得到的聚合物PCE-1、聚对氯甲基苯乙烯PCE-2,以及PCE-2通过傅-克反应得到的二次交联改性的聚合物PCE-3作为前驱体,再利用N-甲基咪唑对其进行离子化反应得到聚离子液体PILs-1、PILs-2、PILs-3,对其进行脱硫性能测试。结果表明,苯乙烯基咪唑类聚离子液体在吸附脱硫过程中,结合了化学吸附与物理吸附,极大提高了其脱硫效率,且其对噻吩的吸附性能最强。

综上,PILs在有机胺类及有机硫类化合物吸附中,具有简单快速、经济效益好等优点。但值得注意的是,尽管聚离子液体相比传统的离子液体吸附脱硫性能有所提高,但吸附效果仍然不特别理想,而孔结构的存在能够明显提升其脱硫性能。因此,制备含有微孔结构、比表面积较大的聚离子液体,是获得具有强脱硫性能聚离子液体的重要研究方向。然而,若直接通过微孔结构的聚合物接枝改性,可能会使微孔结构被接枝物占据而丧失功能。因此,制备合适孔径的聚合物进行接枝改性,仍需要深入探索。

3.4 在蛋白质吸附中的应用

蛋白质在蛋白质工程、基因工程和细胞工程等领域具有重要应用,但其分离纯化较困难。因此,开发高效的蛋白质吸附纯化技术对蛋白质的实际应用至关重要。基于聚离子液体结构的可设计性、材料形式多样化等特点,聚离子液体可为蛋白质的高效吸附纯化提供技术支持。

Yuan S. F. 等^[81]通过直接聚合法得到聚1-乙烯基-3-丁基氯化咪唑,首次利用功能型离子液体单体合成了蛋白质吸附高分子材料,且该PILs对多种蛋白质表现出良好的吸附能力,其中对溶菌酶的吸附可达755.1 mg/g。苏日娜等^[82]通过自由基反应制备了乙烯基类聚离子液体和烯丙基类聚离子液体,并研究了其对牛血红蛋白、牛血清白蛋白、卵清蛋白、溶菌酶、胰蛋白酶5种蛋白质的吸附性能。结果表明,两种聚离子液体材料均对蛋白质具有一定的吸附性能,其中以乙烯基类聚离子液体对胰蛋白酶的吸附性能较好,具有良好的应用前景。

另外,将离子液体负载到无机材料上用于蛋白质吸附,结合无机材料的特性可提高吸附稳定性。S. Kamran 等^[83]合成1-己基-3-甲基咪唑溴盐,将其负载于磁性纳米粒子上,得到一种新型的磁性纳米吸附剂。该吸附剂对溶菌酶、牛血清蛋白和肌红蛋白均表

现出良好的吸附性能, 最佳条件下最大吸附量可分别达到 455, 182, 143 mg/g。随后, Ding X. Q. 等^[84]合成了 6 种胍类离子液体、2 种咪唑类离子液体, 并将其负载到氧化石墨烯上, 制备了磁性壳聚糖氧化石墨烯-离子液体复合材料 (MCGE-IL, 其制备过程如图 4 所示), 用于磁性固相萃取法提取蛋白质。结果表明, 胍类离子液体的萃取量均高于咪唑类离子液体, 且当阳离子相同时, 萃取量随阴离子碳链的增长而增加; 对于不同蛋白质, 该材料萃取性能按由强到弱依次为: 溶菌酶、胰蛋白酶、卵清蛋白、牛血清蛋白; 以牛血清蛋白为例, 通过对蛋白质质量浓度 ($\rho_{\text{蛋白质}}$)、pH 值、温度 (T) 和提取时间 (t) 对萃取效率的研究, 确定其最佳萃取条件为: $\rho_{\text{蛋白质}}=2.5 \text{ mg/mL}$, $\text{pH}=5$, $T=30 \text{ }^\circ\text{C}$, $t=30 \text{ min}$ 。

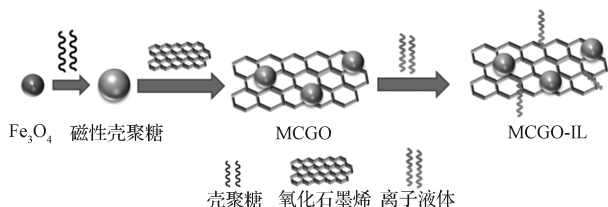


图 4 MCGE-IL 的制备

Fig. 4 Preparation of MCGE-IL

4 结语与展望

聚离子液体作为一种新型聚合物, 能充分结合离子液体与聚合物的优点, 已引起学术界的广泛关注。目前, 聚离子液体的合成主要采用直接聚合法和化学修饰法, 通过两种方法合成了种类较多的聚离子液体, 并在 CO_2 、芳香烃、有机胺及硫类、蛋白质等物质的吸附分离领域取得一定进展, 但其在电化学、催化剂、生物医用等诸多领域的应用仍处于起步阶段。未来对聚离子液体的研究可从以下两方面深入。

1) 利用聚离子液体的可设计性, 合成更多不同阴、阳离子及不同聚合物主链或侧链的新型聚离子液体, 可进一步丰富聚离子液体的种类。

2) 对聚离子液体结构与性能之间的构效关系进行更多研究, 充分挖掘聚离子液体的潜力, 进一步拓宽其应用领域。

参考文献:

[1] 侯志林. 功能性超支化聚离子液体的合成及自组装行为研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2017.

HOU Zhilin. Synthesis and Self-Assembly of Functional Hyperbranched Poly(Ionic Liquids)[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2017.

- [2] MARCILLA R, ALBERTO BLAZQUEZ J, RODRIGUEZ J, et al. Tuning the Solubility of Polymerized Ionic Liquids by Simple Anion-Exchange Reactions[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2004, 42(1): 208–212.
- [3] ZHANG H Y, LIU W W, WANG H P. Ionic Liquids as Reaction Media for Polymerization Processes: Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) in Ionic Liquids[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2007: 17–22.
- [4] MURUGESAN S, KEARNS P, STEVENSON K J. Electrochemical Deposition of Germanium Sulfide from Room-Temperature Ionic Liquids and Subsequent Ag Doping in an Aqueous Solution[J]. Langmuir, 2012, 28(13): 5513–5517.
- [5] DUBOIS M, GILLES K A, HAMILTON J K, et al. Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances[J]. Analytical Chemistry, 1956, 28(3): 350–356.
- [6] 吕晓文, 李露, 林章碧, 等. 离子液体再生纤维素水凝胶的形成机理及其在凝胶电泳中的应用 [J]. 高分子学报, 2011(9): 1026–1032.
- LÜ Xiaowen, LI Lu, LIN Zhangbi, et al. Formation Mechanism of Ionic Liquid-Reconstituted Cellulose Hydrogels and Their Application in Gel Electrophoresis[J]. Acta Polymerica Sinica, 2011(9): 1026–1032.
- [7] BANERJEE A, THERON R, SCOTT R W J. Highly Stable Noble-Metal Nanoparticles in Tetraalkylphosphonium Ionic Liquids for In situ Catalysis[J]. ChemSusChem, 2012, 5(1): 109–116.
- [8] JAIN N, KUMAR A, CHAUHAN S, et al. Chemical and Biochemical Transformations in Ionic Liquids[J]. Tetrahedron, 2005, 61(5): 1015–1060.
- [9] BUTLER G B, BUNCH R L. Preparation and Polymerization of Unsaturated Quaternary Ammonium Compounds[J]. Journal of the American Chemical Society, 1949, 71(9): 3120–3122.
- [10] BUTLER G B, ANGELO R J. Preparation and Polymerization of Unsaturated Quaternary Ammonium Compounds. VIII. a Proposed Alternating Intramolecular-Intermolecular Chain Propagation1[J]. Journal of the American Chemical Society, 1957, 79(12): 3128–3131.
- [11] BUTLER G B, INGLEBY F L. Preparation and Polymerization of Unsaturated Quaternary Ammonium

- Compounds. II. Halogenated Allyl Derivatives¹, 2[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1951, 73(3): 895–896.
- [12] SALAMONE J C, ISRAEL S C, TAYLOR P, et al. Synthesis and Homopolymerization Studies of Vinylimidazolium Salts[J]. *Polymer*, 1973, 14(12): 639–644.
- [13] BENJELLOUN A, BREMBILLA A, LOCHON P, et al. Cationic Polyamphiphiles in Aqueous Media: Evidence for a Fingerprint-like Structure by Cryo-Transmission Electron Microscopy[J]. *Langmuir*, 1997, 13(21): 5770–5773.
- [14] OHNO H, ITO K. Room-Temperature Molten Salt Polymers as a Matrix for Fast Ion Conduction[J]. *Chemistry Letters*, 1998, 27(8): 751–752.
- [15] YUAN J Y, MECERREYES D, ANTONIETTI M. Poly(Ionic Liquid)s: An Update[J]. *Progress in Polymer Science*, 2013, 38(7): 1009–1036.
- [16] YUAN J Y, ANTONIETTI M. Poly(Ionic Liquid)s: Polymers Expanding Classical Property Profiles[J]. *Polymer*, 2011, 52(7): 1469–1482.
- [17] MEN Y J, DRECHSLER M, YUAN J Y. Double-Stimuli-Responsive Spherical Polymer Brushes with a Poly(Ionic Liquid) Core and a Thermoresponsive Shell[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2013, 34(21): 1721–1727.
- [18] GREEN O, GRUBJESIC S, LEE S, et al. The Design of Polymeric Ionic Liquids for the Preparation of Functional Materials[J]. *Polymer Reviews*, 2009, 49(4): 339–360.
- [19] LU J M, YAN F, TEXTER J. Advanced Applications of Ionic Liquids in Polymer Science[J]. *Progress in Polymer Science*, 2009, 34(5): 431–448.
- [20] HIRAO M, ITO K, OHNO H. Preparation and Polymerization of New Organic Molten Salts; N-Alkylimidazolium Salt Derivatives[J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45(8/9): 1291–1294.
- [21] TANG J B, SUN W L, TANG H D, et al. Enhanced CO₂ Absorption of Poly(Ionic Liquid)s[J]. *Macromolecules*, 2005, 38(6): 2037–2039.
- [22] MORI H, YAHAGI M, ENDO T. RAFT Polymerization of N-Vinylimidazolium Salts and Synthesis of Thermoresponsive Ionic Liquid Block Copolymers[J]. *Macromolecules*, 2009, 42(21): 8082–8092.
- [23] YUAN J Y, SCHLAAD H, GIORDANO C, et al. Double Hydrophilic Diblock Copolymers Containing a Poly(Ionic Liquid) Segment: Controlled Synthesis, Solution Property, and Application as Carbon Precursor[J]. *European Polymer Journal*, 2011, 47(4): 772–781.
- [24] DETREMBLEUR C, DEBUIGNE A, HURTGEN M, et al. Synthesis of 1-Vinyl-3-Ethylimidazolium-Based Ionic Liquid(Co)Polymers by Cobalt-Mediated Radical Polymerization[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(16): 6397–6404.
- [25] GAO C, CHEN G, WANG X, et al. A Hierarchical Meso-Macroporous Poly(Ionic Liquid)Monolith Derived from a Single Soft Template[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(24): 4969–4972.
- [26] MA F R, ZHANG Z Q, YAN W C, et al. Solid Polymer Electrolyte Based on Polymerized Ionic Liquid for High Performance All-Solid-State Lithium-Ion Batteries[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(5): 4675–4683.
- [27] TANG H D, TANG J B, DING S J, et al. Atom Transfer Radical Polymerization of Styrenic Ionic Liquid Monomers and Carbon Dioxide Absorption of the Polymerized Ionic Liquids[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2005, 43(7): 1432–1443.
- [28] WILKE A, YUAN J Y, ANTONIETTI M, et al. Enhanced Carbon Dioxide Adsorption by a Mesoporous Poly(Ionic Liquid)[J]. *ACS Macro Letters*, 2012, 1(8): 1028–1031.
- [29] MATSUMOTO T, ICHIKAWA T, OHNO H. Design of Ionic Liquid-Based Polyelectrolytes by Combining ‘Nanostructuring’ and ‘Zwitterionisation’ [J]. *Polymer Chemistry*, 2016, 7(6): 1230–1233.
- [30] MAPESA E, CHEN M T, HERES M F, et al. Charge Transport in Imidazolium-Based Homo- and Triblock Poly(Ionic Liquid)s[J]. *Macromolecules*, 2019, 52(2): 620–628.
- [31] WASHIRO S, YOSHIZAWA M, NAKAJIMA H, et al. Highly Ion Conductive Flexible Films Composed of Network Polymers Based on Polymerizable Ionic Liquids[J]. *Polymer*, 2004, 45(5): 1577–1582.
- [32] VIJAYAKRISHNA K, JEWRAJKA S K, RUIZ A, et al. Synthesis by RAFT and Ionic Responsiveness of Double Hydrophilic Block Copolymers Based on Ionic Liquid Monomer Units[J]. *Macromolecules*, 2008, 41(17): 6299–6308.
- [33] MEEK K M, SHARICK S, YE Y S, et al. Bromide and Hydroxide Conductivity-Morphology Relationships in Polymerized Ionic Liquid Block Copolymers[J]. *Macromolecules*, 2015, 48(14): 4850–4862.
- [34] JANA S, BISWAS Y, ANAS M, et al. Poly[Oligo(2-Ethyl-2-Oxazoline)Acrylate]-Based Poly(Ionic Liquid) Random Copolymers with Coexistent and Tunable

- Lower Critical Solution Temperature- and Upper Critical Solution Temperature-Type Phase Transitions[J]. *Langmuir*, 2018, 34(42): 12653–12663.
- [35] JAEGER W, WENDLER U, LIESKE A, et al. Novel Polyelectrolytes with Regular Structure Synthesis, Properties and Applications[J]. *Macromolecular Symposia*, 2000, 161(1): 87–96.
- [36] OBADIA M M, MUDRABOYINA B P, ALLAOUA I, et al. Accelerated Solvent- and Catalyst-Free Synthesis of 1, 2, 3-Triazolium-Based Poly(Ionic Liquid)s[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2014, 35(8): 794–800.
- [37] CHIANG L Y, SWIRCZEWSKI J W, RAMANARAYANAN T A, et al. Novel Quaternary Salts of Quinoline Oligomer as Metal Surface Protective Materials Against Acid Corrosion[J]. *Chemistry of Materials*, 1992, 4(2): 245–247.
- [38] ZHANG N, WU R, LI Q, et al. Synthesis and Properties of an N-Self-Doped Conducting Polymer[J]. *Chemistry of Materials*, 1993, 5(11): 1598–1599.
- [39] HARO DOMINGUEZ P, GRYGIEL K, WEBER J. Nanostructured Poly(Benzimidazole) Membranes by N-Alkylation[J]. *Express Polymer Letters*, 2014, 8(1): 30–38.
- [40] LADENHEIM H, MORAWETZ H. A New Type of Polyampholyte: Poly(4-Vinyl Pyridine Betaine)[J]. *Journal of Polymer Science*, 1957, 26(113): 251–254.
- [41] CHIANG C K, DAVIS G T, HARDING C A, et al. Polymeric Electrolyte Based on Poly(Ethylene Imine) and Lithium Salts[J]. *Solid State Ionics*, 1986, 18/19: 300–305.
- [42] BOHRISCH J, WENDLER U, JAEGER W. Controlled Radical Polymerization of 4-Vinylpyridine[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 1997, 18(11): 975–982.
- [43] BALANDA P B, RAMEY M B, REYNOLDS J R. Water-Soluble and Blue Luminescent Cationic Polyelectrolytes Based on Poly(p-Phenylene)[J]. *Macromolecules*, 1999, 32(12): 3970–3978.
- [44] OGATA N, SANUI K, RIKUKAWA M, et al. Super Ion Conducting Polymers for Solid Polymer Electrolytes[J]. *Synthetic Metals*, 1995, 69(1/2/3): 521–524.
- [45] WATANABE M, YAMADA S I, SANUI K, et al. High Ionic Conductivity of New Polymer Electrolytes Consisting of Polypyridinium, Pyridinium and Aluminium Chloride[J]. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1993(11): 929.
- [46] AKGÖL Y, HOFMANN C, KARATAS Y, et al. Conductivity Spectra of Polyphosphazene-Based Polyelectrolyte Multilayers[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(29): 8532–8539.
- [47] LI M Y, FENG S J, FANG S B, et al. The Use of Poly(Vinylpyridine-Co-Acrylonitrile) in Polymer Electrolytes for Quasi-Solid Dye-Sensitized Solar Cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(14): 4858–4863.
- [48] THOMAS O D, SOO K J W Y, PECKHAM T J, et al. A Stable Hydroxide-Conducting Polymer[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(26): 10753–10756.
- [49] BHAVSAR R S, KUMBHARKAR S C, REWAR A S, et al. Polybenzimidazole Based Film Forming Polymeric Ionic Liquids: Synthesis and Effects of Cation–Anion Variation on Their Physical Properties[J]. *Polymer Chemistry*, 2014, 5(13): 4083.
- [50] WENDLER U, BOHRISCH J, JAEGER W, et al. Amphiphilic Cationic Block Copolymers via Controlled Free Radical Polymerization[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 1998, 19(4): 185–190.
- [51] CHOI J H, YE Y S, ELABD Y A, et al. Network Structure and Strong Microphase Separation for High Ion Conductivity in Polymerized Ionic Liquid Block Copolymers[J]. *Macromolecules*, 2013, 46(13): 5290–5300.
- [52] HU H Y, YUAN W, LU L S, et al. Low Glass Transition Temperature Polymer Electrolyte Prepared from Ionic Liquid Grafted Polyethylene Oxide[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2014, 52(15): 2104–2110.
- [53] DUNN C A, SHI Z X, ZHOU R F, et al. (Cross-Linked Poly(Ionic Liquid)–Ionic Liquid–Zeolite) Mixed-Matrix Membranes for CO₂/CH₄ Gas Separations Based on Curable Ionic Liquid Prepolymers[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(11): 4704–4708.
- [54] XIONG Y B, WANG H, WANG Y J, et al. Novel Imidazolium-Based Poly(Ionic Liquid)s: Preparation, Characterization, and Absorption of CO₂[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2012, 23(5): 835–840.
- [55] RAJA SHAHROM M S, WILFRED C D, TAHA A K Z. CO₂ Capture by Task Specific Ionic Liquids (TSILs) and Polymerized Ionic Liquids (PILs and AAPILs)[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 219: 306–312.
- [56] BHAVSAR R S, KUMBHARKAR S C, KHARUL U K. Polymeric Ionic Liquids (PILs): Effect of Anion

- Variation on Their CO₂ Sorption[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 389: 305–315.
- [57] TOMÉ L C, ISIK M, FREIRE C S R, et al. Novel Pyrrolidinium-Based Polymeric Ionic Liquids with Cyano Counter-Anions: High Performance Membrane Materials for Post-Combustion CO₂ Separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 483: 155–165.
- [58] REWAR A S, SHALIGRAM S V, KHARUL U K. Polybenzimidazole Based Polymeric Ionic Liquids Possessing Partial Ionic Character: Effects of Anion Exchange on Their Gas Permeation Properties[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 497: 282–288.
- [59] SHALIGRAM S V, REWAR A S, WADGAONKAR P P, et al. Incorporation of Rigid Polyaromatic Groups in Polybenzimidazole-Based Polymeric Ionic Liquids: Assertive Effects on Gas Permeation Properties[J]. *Polymer*, 2016, 93: 30–36.
- [60] TOMÉ L C, MECERREYES D, FREIRE C S R, et al. Pyrrolidinium-Based Polymeric Ionic Liquid Materials: New Perspectives for CO₂ Separation Membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 428: 260–266.
- [61] HU H, LI F, XIA Q, et al. Research on Influencing Factors and Mechanism of CO₂ Absorption by Poly-Amino-Based Ionic Liquids[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2014, 31: 33–40.
- [62] RAJA SHAHROM M S, WILFRED C D, TAHAA K Z. CO₂ Capture by Task Specific Ionic Liquids (TSILs) and Polymerized Ionic Liquids (PILs and AAPILs)[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 219: 306–312.
- [63] TANG J B, TANG H D, SUN W L, et al. Poly(Ionic Liquid)s as New Materials for CO₂ Absorption[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2005, 43(22): 5477–5489.
- [64] TANG VISITING PH D STUDENT TO THE U J, TANG H D, SUN W L, et al. Poly(Ionic Liquid)s: A New Material with Enhanced and Fast CO₂ Absorption[J]. *Chemical Communications*, 2005(26): 3325.
- [65] PRIVALOVA E I, KARJALAINEN E, NURMI M, et al. Imidazolium-Based Poly(Ionic Liquid)s as New Alternatives for CO₂ Capture[J]. *ChemSusChem*, 2013, 6(8): 1500–1509.
- [66] XIONG Y B, WANG H, WANG Y J, et al. Novel Imidazolium-Based Poly(Ionic Liquid)s: Preparation, Characterization, and Absorption of CO₂[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2012, 23(5): 835–840.
- [67] MAGALHÃES T O, AQUINO A S, VECCHIA F D, et al. Syntheses and Characterization of New Poly(Ionic Liquid)s Designed for CO₂ Capture[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(35): 18164.
- [68] YU G R, LI Q Z, LI N, et al. Synthesis of New Crosslinked Porous Ammonium-Based Poly(Ionic Liquid) and Application in CO₂ Adsorption[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2014, 54(1): 59–63.
- [69] ZULFIQAR S, MANTIONE D, EL TALL O, et al. Pyridinium Containing Amide Based Polymeric Ionic Liquids for CO₂/CH₄ Separation[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(12): 10241–10247.
- [70] MOROZOVA S M, SHAPLOV A S, LOZINSKAYA E I, et al. Ionic Polyurethanes as a New Family of Poly(Ionic Liquid)s for Efficient CO₂ Capture[J]. *Macromolecules*, 2017, 50(7): 2814–2824.
- [71] ZHU J M, HE K G, ZHANG H, et al. Effect of Swelling on Carbon Dioxide Adsorption by Poly(Ionic Liquid)s[J]. *Adsorption Science & Technology*, 2012, 30(1): 35–41.
- [72] ZHANG C, ANDERSON J L. Polymeric Ionic Liquid Bucky Gels as Sorbent Coatings for Solid-Phase Microextraction[J]. *Journal of Chromatography A*, 2014, 1344: 15–22.
- [73] FENG J J, SUN M, BU Y N, et al. Facile Modification of Multi-Walled Carbon Nanotubes-Polymeric Ionic Liquids-Coated Solid-Phase Microextraction Fibers by On-Fiber Anion Exchange[J]. *Journal of Chromatography A*, 2015, 1393: 8–17.
- [74] GONZÁLEZ-ÁLVAREZ J, BLANCO-GOMIS D, ARIAS-ABRODO P, et al. Analysis of Beer Volatiles by Polymeric Imidazolium-Solid Phase Microextraction Coatings: Synthesis and Characterization of Polymeric Imidazolium Ionic Liquids[J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1305: 35–40.
- [75] CHEN L, HUANG X J. Preparation of a Polymeric Ionic Liquid-Based Adsorbent for Stir Cake Sorptive Extraction of Preservatives in Orange Juices and Tea Drinks[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2016, 916: 33–41.
- [76] HE Y, POHL J, ENGEL R, et al. Preparation of Ionic Liquid Based Solid-Phase Microextraction Fiber and Its Application to Forensic Determination of Methamphetamine and Amphetamine in Human Urine[J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216(24): 4824–4830.
- [77] CAGLIERO C, HO T D, ZHANG C, et al. Determination of Acrylamide in Brewed Coffee and Coffee Powder Using Polymeric Ionic Liquid-Based Sorbent Coatings in Solid-Phase Microextraction Coupled to Gas Chromatography-Mass Spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1449: 2–7.

- [78] CAGLIERO C, NAN H, BICCHI C, et al. Matrix-Compatible Sorbent Coatings Based on Structurally-Tuned Polymeric Ionic Liquids for the Determination of Acrylamide in Brewed Coffee and Coffee Powder Using Solid-Phase Microextraction[J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1459: 17–23.
- [79] 章 静. 聚合离子液体的制备及其用于燃油深度脱硫的应用研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
ZHANG Jing. Preparation of Poly(Ionic Liquid)s and Their Application for Deep Desulfurization of Fuel Oil[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2015.
- [80] 常群岭. 用于深度脱硫聚合离子液体介孔材料的制备与性能 [D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
CHANG Qunling. Preparation and Properties of Poly(Ionic Liquid)s Mesoporous Materials for Deep Desulfurization[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2015.
- [81] YUAN S F, DENG Q L, FANG G Z, et al. A Novel Ionic Liquid Polymer Material with High Binding Capacity for Proteins[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(9): 3965.
- [82] 苏日娜, 谢明雪, 李海杰, 等. 聚季铵盐离子液体材料制备及其对蛋白质吸附性能评价 [J]. *色谱*, 2016, 34(6): 545–549.
SU Rina, XIE Mingxue, LI Haijie, et al. Preparation of Poly(Quaternary Ammonium Ionic Liquid)s Materials and Their Adsorption Properties for Proteins[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2016, 34(6): 545–549.
- [83] KAMRAN S, ASADI M, ABSALAN G. Adsorption of Acidic, Basic, and Neutral Proteins from Aqueous Samples Using Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles Modified with an Ionic Liquid[J]. *Microchimica Acta*, 2013, 180(1): 41–48.
- [84] DING X Q, WANG Y Z, WANG Y, et al. Preparation of Magnetic Chitosan and Graphene Oxide-Functional Guanidinium Ionic Liquid Composite for the Solid-Phase Extraction of Protein[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2015, 861: 36–46.

(责任编辑: 李玉华)

Progress in Synthesis of Poly(Ionic Liquid)s and Applications in the Field of Adsorption and Separation

LIU Wenyong, LIAO Xizhi, LI Chuntao, ZHONG Huanyu, NIU Binghan, ZHANG Xin

(Hunan Key Laboratory of Biomass Fiber Functional Materials, College of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: In recent years, poly(ionic liquid)s (PILs) have received extensive attention because of their advantages in mechanical stability, processability, ionic conductivity and chemical compatibility. Firstly, the classification and synthesis methods of PILs are introduced. And then, the applications in the fields of adsorption and separation are reviewed. Moreover, The development of poly(ionic liquid)s is prospected. The important development direction is to study the structure-properties relationship, synthesize new poly(ionic liquid)s, and expand their applications in future research of poly(ionic liquid)s.

Keywords: poly(ionic liquid)s; carbon dioxide adsorption; aromatics adsorption; amine and sulfur adsorption; protein adsorption