



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102127196 B

(45) 授权公告日 2012.06.13

(21) 申请号 201110003555.8

CN 101367911 A, 2009.02.18,

(22) 申请日 2011.01.10

US 4205151 A, 1980.05.27,

(73) 专利权人 浙江大学

审查员 许喆

地址 310027 浙江省杭州市西湖区浙大路
38号

(72) 发明人 倪旭峰 李雪 梁振华 沈之荃

(74) 专利代理机构 杭州求是专利事务所有限公
司 33200

代理人 张法高

(51) Int. Cl.

C08F 293/00 (2006.01)

C08G 63/685 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 101255226 A, 2008.09.03,

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 2 页

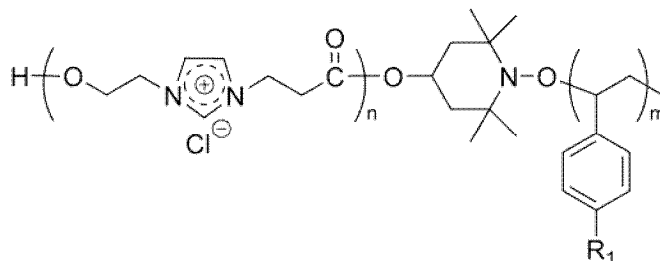
(54) 发明名称

主链含咪唑的离子液体嵌段共聚物及其制备
方法

(57) 摘要

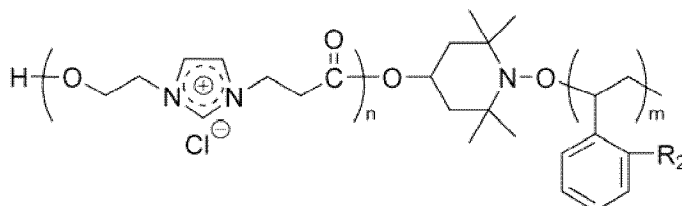
本发明公开了一种主链含咪唑的离子液体嵌段共聚物及其制备方法。包括如下步骤：在 N₂ 保护下，将咪唑依次与丙烯酸甲酯和 2-氯乙醇反应，生成氯化 1-(3-甲氧基-3-氧丙基)-3-(2-羟基乙基)咪唑离子液体；将其与 2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶-1-氧自由基缩聚得到末端含有 N-O 自由基的咪唑离子液体均聚物；再与苯乙烯或其衍生物聚合得到主链含咪唑的离子液体嵌段共聚物。本发明的特征在于首次通过缩聚方法制备了主链含咪唑的离子液体嵌段共聚物。预先合成双官能的咪唑离子液体，缩聚得到末端含有 N-O 自由基、主链含咪唑的离子液体均聚物。再通过 N-O 自由基引发苯乙烯或其衍生物聚合，制备主链含咪唑的离子液体嵌段共聚物。

1. 一种主链含咪唑的离子液体嵌段共聚物,其特征在于它的化学结构式为:



$R_1 = \text{H, F, Cl, Br, CH}_3\text{O, OH, NO}_2, \text{NH}_2, \text{CH}_3\text{COO}$

或



$R_2 = \text{NO}_2, \text{NH}_2$

其中 $n = 10 \sim 50$; $m = 20 \sim 200$ 。

2. 一种如权利要求 1 所述主链含咪唑的离子液体嵌段共聚物的制备方法,其特征在于它的步骤如下:

1) 在 N_2 保护下,将咪唑与丙烯酸甲酯以 1 : 1.2 的摩尔比混合,加入其总量的 10 倍摩尔量的无水甲醇,在搅拌下,回流反应 24h,旋蒸除去甲醇溶剂和未反应的丙烯酸甲酯,用正己烷洗去残余未反应的丙烯酸甲酯,生成 1-(3-甲氧基-3-氧丙基)咪唑;

2) 在 N_2 保护下,将 1-(3-甲氧基-3-氧丙基)咪唑与 2-氯乙醇以 1 : 1.2 的摩尔比混合,加入其总量的 10 倍摩尔量的甲苯,在搅拌下, 80°C 反应 48h,氯化 1-(3-甲氧基-3-氧丙基)-3-(2-羟基乙基)咪唑离子液体析出,分离,将其用水溶解,再用三氯甲烷洗涤、真空干燥,得到纯净氯化 1-(3-甲氧基-3-氧丙基)-3-(2-羟基乙基)咪唑离子液体;

3) 将 2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶-1-氧自由基与氯化 1-(3-甲氧基-3-氧丙基)-3-(2-羟基乙基)咪唑离子液体以 1 : 10 ~ 1 : 50 的摩尔比混合,加入其总量的 5 倍摩尔量无水甲醇溶解 2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶-1-氧自由基,升温至 80°C ,真空泵抽出预先加入的以及反应生成的甲醇,反应 5h,继续升温至 140°C ,真空油泵抽出生成的甲醇,反应 3h;氮气保护下冷却,得到黄色初产物,先用乙醇溶解,后用四氢呋喃沉淀,反复 3 次,真空干燥,得到末端含有 2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶-1-氧自由基的咪唑离子液体均聚物;

4) 在 N_2 保护下,将过氧化苯甲酰、末端含有 2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶-1-氧自由基的咪唑离子液体均聚物和苯乙烯或其衍生物以 1 : 2 : 20 ~ 200 的摩尔比混合,加入其总量的 5 倍摩尔量的 N,N-二甲基甲酰胺,升温至 95°C 反应 3h,继续升温至 140°C ,反应 24h,加四氢呋喃稀释,后用甲醇沉出,得到咪唑离子液体嵌段共聚物。

3. 根据权利要求 2 所述的一种主链含咪唑的离子液体嵌段共聚物的制备方法,其特征在于所述的苯乙烯或其衍生物为:苯乙烯、对氟苯乙烯、对氯苯乙烯、对溴苯乙烯、对甲氧基苯乙烯、对乙酰氧基苯乙烯、对羟基苯乙烯、对硝基苯乙烯、邻硝基苯乙烯、对氨基苯乙烯或

邻氨基苯乙烯。

主链含咪唑的离子液体嵌段共聚物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种主链含咪唑的离子液体嵌段共聚物及其制备方法。

背景技术

[0002] 咪唑是一种重要的精细化工原料,主要用于医药和农药的合成以及环氧树脂的固化剂,还广泛地用于水果的防腐剂。近年来,通过将烷基咪唑阳离子的侧链上引入官能团,从而制备的咪唑类离子液体,在分离分析、均相催化、电化学研究和功能材料领域得到了广泛研究和应用。咪唑类化合物上氮原子具有孤对电子,易与卤素类化合物形成咪唑盐类阳离子化合物。通过改变卤素类化合物上的官能团,可以形成具有特殊官能团的咪唑盐类阳离子化合物,即咪唑离子液体。

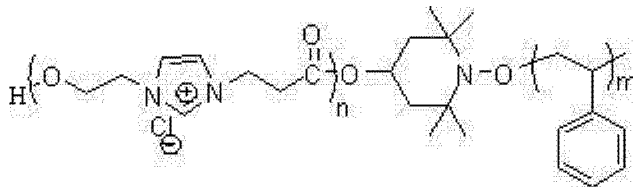
[0003] 离子液体作为一种绿色溶剂与催化剂,由于具有不挥发、不燃烧、几乎无蒸汽压,受热不会膨胀,导电性能等特性,被广泛应用于电化学、有机合成、催化及萃取分离等领域。近年来,离子液体在高分子领域中的应用也越来越受到重视,将离子液体所具有的特性与高分子材料相结合对开发新型功能高分子材料具有重要意义。含有离子液体结构的聚合物由于具有良好的导电性,在固体电解质方面有着广阔的应用前景。而含有咪唑离子液体的嵌段共聚物在水溶液中制备得到的胶束,其形态不受酸碱及盐的影响,在生物学和医学研究上有很大的意义。目前,含有离子液体的聚合物主要是侧链上悬挂离子液体结构的聚合物,即将咪唑离子液体引入到双键单体的侧链上,再通过自由基聚合得到离子液体均聚物或共聚物。中国专利 200810017822.5 报道了主链上含咪唑的离子液体聚合物及其制备方法,但主链上含咪唑的离子液体嵌段共聚物尚未见报道。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服现有技术的不足,提供一种主链含咪唑的离子液体嵌段共聚物及其制备方法。

[0005] 主链含咪唑的离子液体嵌段共聚物的化学结构式为:

[0006]



[0007] 其中 $n=10 \sim 50$; $m=20 \sim 200$ 。

[0008] 主链含咪唑的离子液体嵌段共聚物的制备方法的步骤如下:

[0009] 1) 在 N_2 保护下,将咪唑与丙烯酸甲酯以 1:1.2 的摩尔比混合,加入其总量的 10 倍摩尔量的无水甲醇,在搅拌下,回流反应 24h,旋蒸除去甲醇溶剂和未反应的丙烯酸甲酯,用正己烷洗去残余未反应的丙烯酸甲酯,生成 1-(3-甲氧基-3-氧丙基)咪唑;

[0010] 2) 在 N_2 保护下,将 1-(3-甲氧基-3-氧丙基)咪唑与 2-氯乙醇以 1:1.2 的摩

尔比混合,加入其总量的 10 倍摩尔量的甲苯,在搅拌下,80℃反应 48h,氯化 1-(3-甲氧基-3-氧丙基)-3-(2-羟基乙基)咪唑离子液体析出,分离,将其用水溶解,再用三氯甲烷洗涤、真空干燥,得到纯净氯化 1-(3-甲氧基-3-氧丙基)-3-(2-羟基乙基)咪唑离子液体;

[0011] 3) 将 2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶-1-氧自由基与氯化 1-(3-甲氧基-3-氧丙基)-3-(2-羟基乙基)咪唑离子液体以 1:10 ~ 1:50 的摩尔比混合,加入其总量的 5 倍摩尔量无水甲醇溶解 2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶-1-氧自由基,升温至 80℃,真空水泵抽出预先加入的以及反应生成的甲醇,反应 5h,继续升温至 140℃,真空油泵抽出生成的甲醇,反应 3h;氮气保护下冷却,得到黄色初产物,先用乙醇溶解,后用四氢呋喃沉淀,反复 3 次,真空干燥,得到末端含有 2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶-1-氧自由基的咪唑离子液体均聚物;

[0012] 4) 在 N₂ 保护下,,将过氧化苯甲酰、末端含有 2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶-1-氧自由基的咪唑离子液体均聚物和苯乙烯或其衍生物以 1:2:20 ~ 200 的摩尔比混合,加入其总量的 5 倍摩尔量的 N,N-二甲基甲酰胺,升温至 95℃反应 3h,继续升温至 140℃,反应 24h,加四氢呋喃稀释,后用甲醇沉出,得到咪唑离子液体嵌段共聚物。

[0013] 所述的苯乙烯或其衍生物为:苯乙烯、对氟苯乙烯、对氯苯乙烯、对溴苯乙烯、对甲氧基苯乙烯、对乙酰氧基苯乙烯、对羟基苯乙烯、对硝基苯乙烯、邻硝基苯乙烯、对氨基苯乙烯或邻氨基苯乙烯。

[0014] 本发明的特征就在于首次通过缩聚方法制备了主链含咪唑的离子液体嵌段共聚物。具体是预先合成含有双官能团的咪唑离子液体,并且双官能团间可以脱除小分子,发生缩聚反应制备主链含咪唑的离子液体均聚物。将 2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶-1-氧自由基与双官能团的咪唑离子液体缩聚可以得到分子量可控的末端含有 2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶-1-氧自由基的咪唑离子液体均聚物,再通过 2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶-1-氧自由基中 N-O 自由基引发苯乙烯或其衍生物聚合,制备主链含咪唑的离子液体嵌段共聚物。

附图说明

[0015] 图 1 是为本发明氯化 1-(3-甲氧基-3-氧丙基)-3-(2-羟基乙基)咪唑离子液体的核磁谱图;

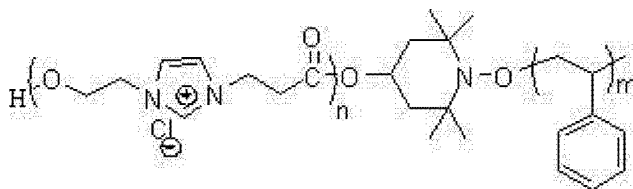
[0016] 图 2 是为本发明引入末端含有 2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶-1-氧自由基的咪唑离子液体均聚物的核磁谱图;

[0017] 图 3 是为本发明主链含咪唑的离子液体-苯乙烯嵌段共聚物在氘代三氯甲烷中的核磁谱图。

具体实施方式

[0018] 主链含咪唑的离子液体嵌段共聚物的化学结构式为:

[0019]

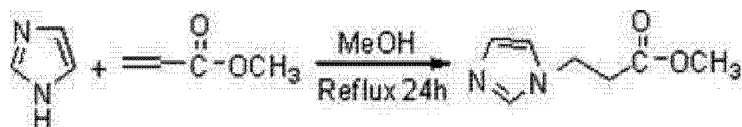


[0020] 其中 $n=10 \sim 50$; $m=20 \sim 200$ 。

[0021] 主链含咪唑的离子液体嵌段共聚物的制备方法的步骤如下：

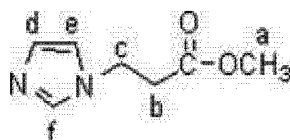
[0022] 1) 在 N_2 保护下, 将咪唑与丙烯酸甲酯以 1:1.2 的摩尔比混合, 加入其总量的 10 倍摩尔量的无水甲醇, 在搅拌下, 回流反应 24h, 旋蒸除去甲醇溶剂和未反应的丙烯酸甲酯, 用正己烷洗去残余未反应的丙烯酸甲酯, 生成 1-(3-甲氧基-3-氧丙基)咪唑; 其反应方程式如下：

[0023]



[0024] 1-(3-甲氧基-3-氧丙基)咪唑的核磁表征如下：

[0025]



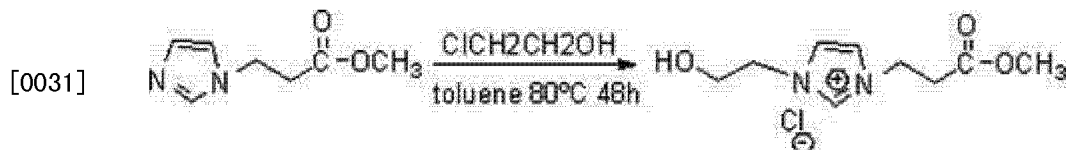
[0026] 1H -NMR (400MHz, δ , ppm; 溶剂为 D_2O)

[0027] a ($\delta=3.63$ H3) b ($\delta=2.73$ H2) c ($\delta=4.21$ H2) d ($\delta=6.88$ H1)

[0028] e ($\delta=6.98$ H1) f ($\delta=7.45$ H1)

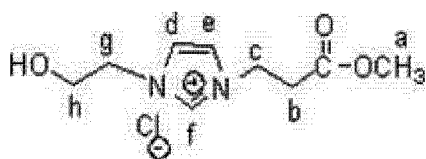
[0029] 其中 a、b、c、d、e、f 分别表示所标注 H 的位置。

[0030] 2) 在 N_2 保护下, 将 1-(3-甲氧基-3-氧丙基)咪唑与 2-氯乙醇以 1:1.2 的摩尔比混合, 加入其总量的 10 倍摩尔量的甲苯, 在搅拌下, $80^\circ C$ 反应 48h, 氯化 1-(3-甲氧基-3-氧丙基)-3-(2-羟基乙基)咪唑离子液体析出, 分离, 将其用水溶解, 再用三氯甲烷洗涤、真空干燥, 得到纯净氯化 1-(3-甲氧基-3-氧丙基)-3-(2-羟基乙基)咪唑离子液体; 其反应方程式如下：



[0032] 氯化 1-(3-甲氧基-3-氧丙基)-3-(2-羟基乙基)咪唑离子液体的核磁表征如下：

[0033]



[0034] 1H -NMR (400MHz, δ , ppm; 溶剂为 D_2O)

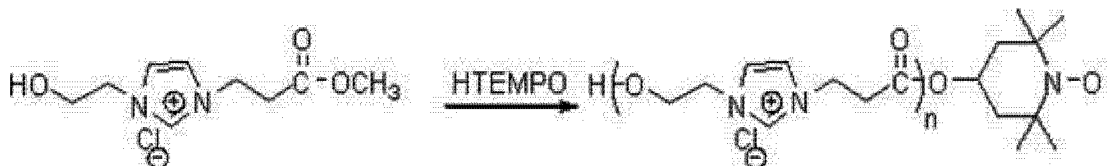
[0035] a ($\delta=3.73$ H3) b ($\delta=3.96$ H2) c ($\delta=3.08$ H2) d ($\delta=7.57$ H1)

[0036] e ($\delta=7.60$ H1) f ($\delta=8.93$ H1) g ($\delta=4.56$ H2) h ($\delta=4.36$ H2)

[0037] 其中 a、b、c、d、e、f、g、h 分别表示所标注 H 的位置。

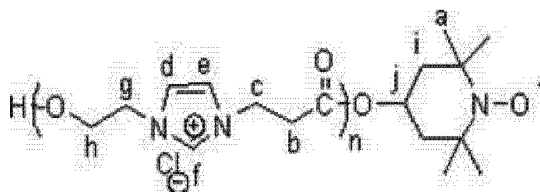
[0038] 3) 将 2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶-1-氧自由基与氯化 1-(3-甲氧基-3-氧丙基)-3-(2-羟基乙基)咪唑离子液体以 1:10 ~ 1:50 的摩尔比混合,加入其总量的 5 倍摩尔量无水甲醇溶解 2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶-1-氧自由基,升温至 80℃,真空水泵抽出预先加入的以及反应生成的甲醇,反应 5h,继续升温至 140℃,真空油泵抽出生成的甲醇,反应 3h;氮气保护下冷却,得到黄色初产物,先用乙醇溶解,后用四氢呋喃沉淀,反复 3 次,真空干燥,得到末端含有 2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶-1-氧自由基的咪唑离子液体均聚物;其反应方程式如下:

[0039]



[0040] 离子液体聚合物的核磁表征如下:

[0041]



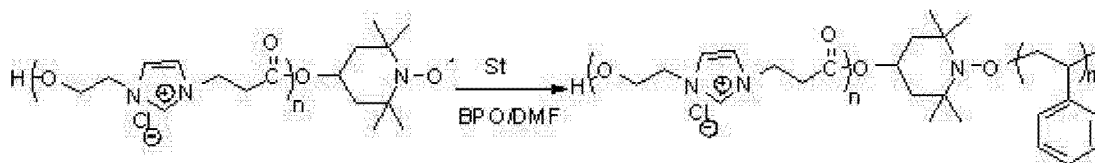
[0042] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, δ , ppm; 溶剂为 D_2O)

[0043] a+i+j ($\delta=1.43-1.56$) b ($\delta=3.89-3.95$) c ($\delta=2.90-3.10$) d+e ($\delta=7.41-7.63$) f ($\delta=8.64-8.97$) g ($\delta=4.44-4.59$) h ($\delta=4.30-4.40$)

[0044] 其中 a、b、c、d、e、f、g、h、i、j 分别表示所标注 H 的位置。

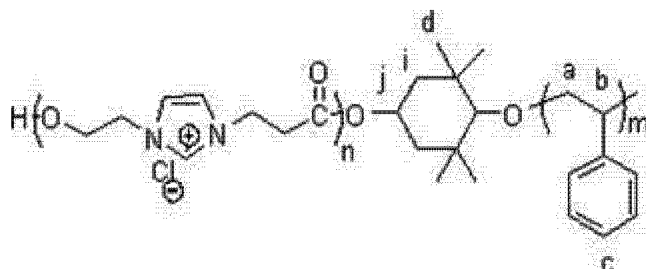
[0045] 4) 在 N_2 保护下,将过氧化苯甲酰、末端含有 2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶-1-氧自由基的咪唑离子液体均聚物和苯乙烯或其衍生物以 1:2:20 ~ 200 的摩尔比混合,加入其总量的 5 倍摩尔量的 N,N-二甲基甲酰胺,升温至 95℃ 反应 3h,继续升温至 140℃,反应 24h,加四氢呋喃稀释,后用甲醇沉出,得到咪唑离子液体嵌段共聚物。其反应方程式如下:

[0046]



[0047] 离子液体嵌段聚合物的核磁表征如下:

[0048]



[0049] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, δ , ppm; 溶剂为 CDCl_3)

[0050] a+d+i+j ($\delta=1.11-1.70$) b ($\delta=1.70-2.24$) c ($\delta=6.30-7.25$)

[0051] 其中 a、b、c、d、i、j 分别表示所标注 H 的位置。

[0052] 所述的苯乙烯或其衍生物为：苯乙烯、对氟苯乙烯、对氯苯乙烯、对溴苯乙烯、对甲氧基苯乙烯、对乙酰氧基苯乙烯、对羟基苯乙烯、对硝基苯乙烯、邻硝基苯乙烯、对氨基苯乙烯或邻氨基苯乙烯。

[0053] 实施例 1

[0054] 在装有磁力搅拌,回流冷凝管, N_2 导管的 250mL 的三颈烧瓶,加入 200mL (10 倍摩尔量)无水甲醇, N_2 保护下,将 14g 咪唑与 21.244g 丙烯酸甲酯以(1:1.2 摩尔比)混合,回流反应 24h,室温下旋蒸除去甲醇溶剂和未反应的丙烯酸甲酯,用溶丙烯酸甲酯不溶反应产物的正己烷洗去残余未反应的丙烯酸甲酯,得到无色透明的液体,即 1-(3-甲氧基-3-氧丙基)咪唑;

[0055] 在 N_2 保护下,将 14.772g 1-(3-甲氧基-3-氧丙基)咪唑与 7.7mL 2-氯乙醇(1:1.2 摩尔比)混合,加入总量为 200mL (10 倍摩尔量)的甲苯,在搅拌下,80℃反应 48h,液体产物沉出。先用水溶解,后用三氯甲烷洗涤萃取未反应 2-氯乙醇、真空干燥,得到淡黄色透明氯化 1-(3-甲氧基-3-氧丙基)-3-(2-羟基乙基)咪唑离子液体;

[0056] 将 0.267g 2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶-1-氧自由基与 3.635g 氯化 1-(3-甲氧基-3-氧丙基)-3-(2-羟基乙基)咪唑离子液体(1:10 的摩尔比)混合,加入 3mL (5 倍摩尔量)无水甲醇溶解 2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶-1-氧自由基,升温至 80℃,真空水泵抽出预先加入的以及反应生成的甲醇,反应 5h,继续升温至 140℃,真空油泵抽出生成的甲醇,反应 3h;氮气保护下冷却,得到黄色初产物。先用乙醇溶解,后用四氢呋喃沉淀,去除上层清液,反复 3 次,真空干燥,得到亮黄色的聚合物;

[0057] 在 N_2 保护下,将 0.061g 过氧化苯甲酰、1.090g 缩聚得到的亮黄色的聚合物与 1mL 苯乙烯(1:2:20 摩尔比)混合,加入总量为 5mL (5 倍摩尔量)N,N-二甲基甲酰胺,升温至 95℃反应 3h,继续升温至 140℃,反应 24h,加四氢呋喃稀释,后用甲醇沉出,得到主链含咪唑的离子液体嵌段共聚物。

[0058] 表 1 为实例 1 中制备的主链含咪唑的离子液体嵌段聚合物的元素分析数据。

[0059] 表 1

[0060]

	C%	H%	N%
嵌段聚合物各元素含量	88.225	7.459	0.548

[0061] 实施例 2

[0062] 在装有磁力搅拌,回流冷凝管, N_2 导管的 250mL 的三颈烧瓶,加入 300mL (10 倍摩尔量)无水甲醇, N_2 保护下,将 22.143g 咪唑与 33.6g 丙烯酸甲酯以(1:1.2 摩尔比)混合,回流反应 24h,室温下旋蒸除去甲醇溶剂和未反应的丙烯酸甲酯,用溶丙烯酸甲酯不溶反应产物的正己烷洗去残余未反应的丙烯酸甲酯,得到无色透明的液体,即 1-(3-甲氧基-3-氧丙基)咪唑;

[0063] 在 N_2 保护下,将 12.640g 1-(3-甲氧基-3-氧丙基)咪唑与 6.6mL 2-氯乙醇(1:1.2 摩尔比)混合,加入总量为 200mL (10 倍摩尔量)的甲苯,在搅拌下,80℃反应 48h,液体产物沉出。先用水溶解,后用三氯甲烷洗涤萃取未反应 2-氯乙醇、真空干燥,得到淡黄

色透明氯化 1-(3-甲氧基-3-氧丙基)-3-(2-羟基乙基)咪唑离子液体；

[0064] 将 0.161g 2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶-1-氧自由基与 11g 氯化 1-(3-甲氧基-3-氧丙基)-3-(2-羟基乙基)咪唑离子液体(1:50 的摩尔比)混合,加入 10mL (5 倍摩尔量)无水甲醇溶解 2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶-1-氧自由基,升温至 80℃,真空水泵抽出预先加入的以及反应生成的甲醇,反应 5h,继续升温至 140℃,真空油泵抽出生成的甲醇,反应 3h;氮气保护下冷却,得到黄色初产物。先用乙醇溶解,后用四氢呋喃沉淀,去除上层清液,反复 3 次,真空干燥,得到亮黄色的聚合物；

[0065] 在 N₂ 保护下,将 0.050g 过氧化苯甲酰、4.258g 缩聚得到的亮黄色的聚合物与 4.13mL 对羟基苯乙烯(1:2:200 摩尔比)混合,加入总量为 15mL (5 倍摩尔量)N,N-二甲基甲酰胺,升温至 95℃反应 3h,继续升温至 140℃,反应 24h,加四氢呋喃稀释,后用甲醇沉出,得到主链含咪唑的离子液体嵌段共聚物。

[0066] 表 2 为实例 2 中制备的主链含咪唑的离子液体嵌段聚合物的元素分析数据。

[0067] 表 2

[0068]

	C%	H%	N%
嵌段聚合物各元素含量	88.794	7.503	0.693

[0069] 实施例 3

[0070] 在装有磁力搅拌,回流冷凝管,N₂ 导管的 250mL 的三颈烧瓶,加入 150mL (10 倍摩尔量)无水甲醇,N₂ 保护下,将 11.071g 咪唑与 16.8g 丙烯酸甲酯以(1:1.2 摩尔比)混合,回流反应 24h,室温下旋蒸除去甲醇溶剂和未反应的丙烯酸甲酯,用溶丙烯酸甲酯不溶反应产物的正己烷洗去残余未反应的丙烯酸甲酯,得到无色透明的液体,即 1-(3-甲氧基-3-氧丙基)咪唑；

[0071] 在 N₂ 保护下,将 6.320g 1-(3-甲氧基-3-氧丙基)咪唑与 3.3mL 2-氯乙醇(1:1.2 摩尔比)混合,加入总量为 100mL (10 倍摩尔量)的甲苯,在搅拌下,80℃反应 48h,液体产物沉出。先用水溶解,后用三氯甲烷洗涤萃取未反应 2-氯乙醇、真空干燥,得到淡黄色透明氯化 1-(3-甲氧基-3-氧丙基)-3-(2-羟基乙基)咪唑离子液体；

[0072] 将 0.081g 2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶-1-氧自由基与 5.5g 氯化 1-(3-甲氧基-3-氧丙基)-3-(2-羟基乙基)咪唑离子液体(1:50 的摩尔比)混合,加入 5mL (5 倍摩尔量)无水甲醇溶解 2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶-1-氧自由基,升温至 80℃,真空水泵抽出预先加入的以及反应生成的甲醇,反应 5h,继续升温至 140℃,真空油泵抽出生成的甲醇,反应 3h;氮气保护下冷却,得到黄色初产物。先用乙醇溶解,后用四氢呋喃沉淀,去除上层清液,反复 3 次,真空干燥,得到亮黄色的聚合物；

[0073] 在 N₂ 保护下,将 0.050g 过氧化苯甲酰、4.260g 缩聚得到的亮黄色的聚合物与 2.06mL 对氯苯乙烯(1:2:100 摩尔比)混合,加入总量为 8mL (5 倍摩尔量)N,N-二甲基甲酰胺,升温至 95℃反应 3h,继续升温至 140℃,反应 24h,加四氢呋喃稀释,后用甲醇沉出,得到主链含咪唑的离子液体嵌段共聚物。

[0074] 实施例 4

[0075] 在装有磁力搅拌,回流冷凝管,N₂ 导管的 250mL 的三颈烧瓶,加入 70mL (10 倍摩尔量)无水甲醇,N₂ 保护下,将 4.667g 咪唑与 7.081g 丙烯酸甲酯以(1:1.2 摩尔比)混合,回流反应 24h,室温下旋蒸除去甲醇溶剂和未反应的丙烯酸甲酯,用溶丙烯酸甲酯不溶反应产

物的正己烷洗去残余未反应的丙烯酸甲酯,得到无色透明的液体,即 1-(3-甲氧基-3-氧丙基)咪唑;

[0076] 在 N_2 保护下,将 4.924g 1-(3-甲氧基-3-氧丙基)咪唑与 2.6mL 2-氯乙醇(1:1.2 摩尔比)混合,加入总量为 70mL (10 倍摩尔量)的甲苯,在搅拌下,80℃反应 48h,液体产物沉出。先用水溶解,后用三氯甲烷洗涤萃取未反应 2-氯乙醇、真空干燥,得到淡黄色透明氯化 1-(3-甲氧基-3-氧丙基)-3-(2-羟基乙基)咪唑离子液体;

[0077] 将 0.534g 2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶-1-氧自由基与 7.270g 氯化 1-(3-甲氧基-3-氧丙基)-3-(2-羟基乙基)咪唑离子液体(1:10 的摩尔比)混合,加入 6mL (5 倍摩尔量)无水甲醇溶解 2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶-1-氧自由基,升温至 80℃,真空水泵抽出预先加入的以及反应生成的甲醇,反应 5h,继续升温至 140℃,真空油泵抽出生成的甲醇,反应 3h;氮气保护下冷却,得到黄色初产物。先用乙醇溶解,后用四氢呋喃沉淀,去除上层清液,反复 3 次,真空干燥,得到亮黄色的聚合物;

[0078] 在 N_2 保护下,将 0.122g 过氧化苯甲酰、2.180g 缩聚得到的亮黄色的聚合物与 6mL 对乙酰氧基苯乙烯(1:2:60 摩尔比)混合,加入总量为 30mL (5 倍摩尔量)N,N-二甲基甲酰胺,升温至 95℃反应 3h,继续升温至 140℃,反应 24h,加四氢呋喃稀释,后用甲醇沉出,得到主链含咪唑的离子液体嵌段共聚物。

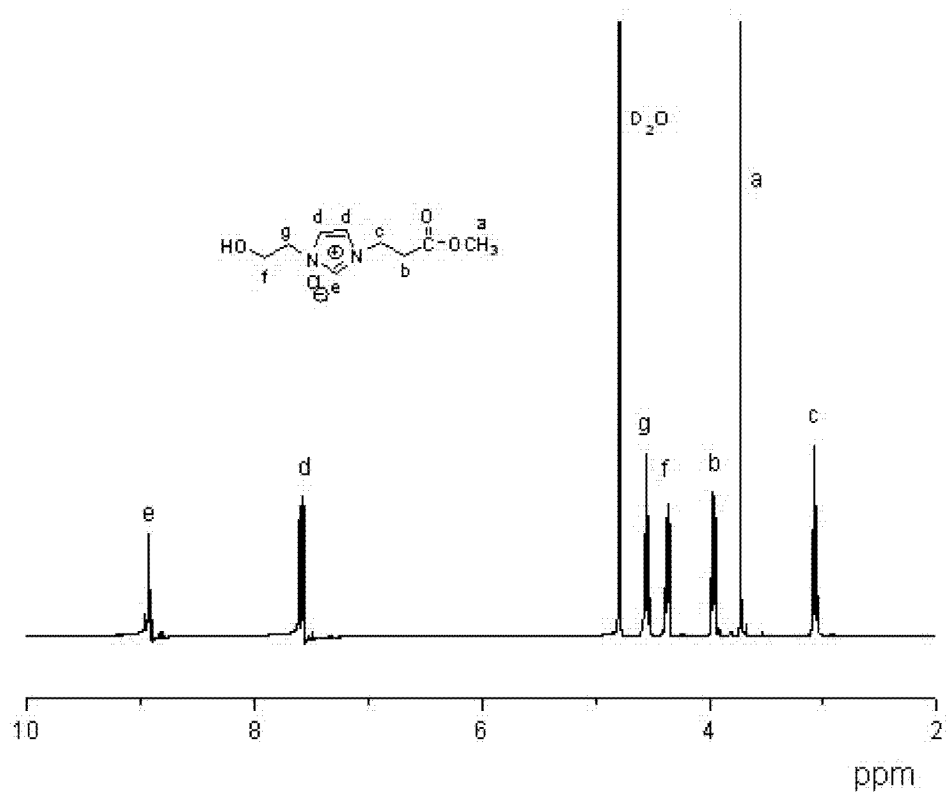


图 1

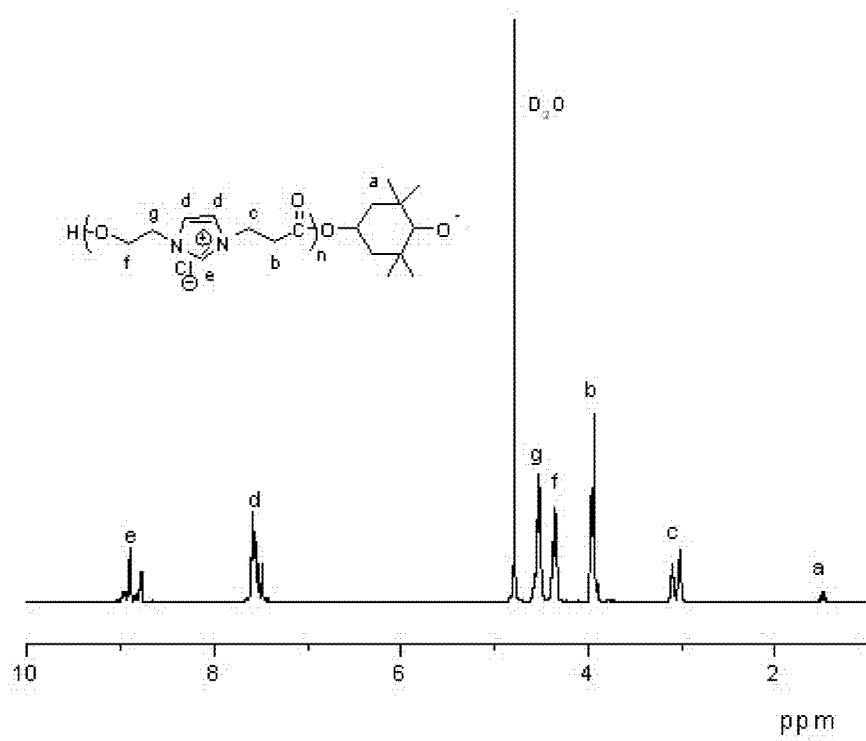


图 2

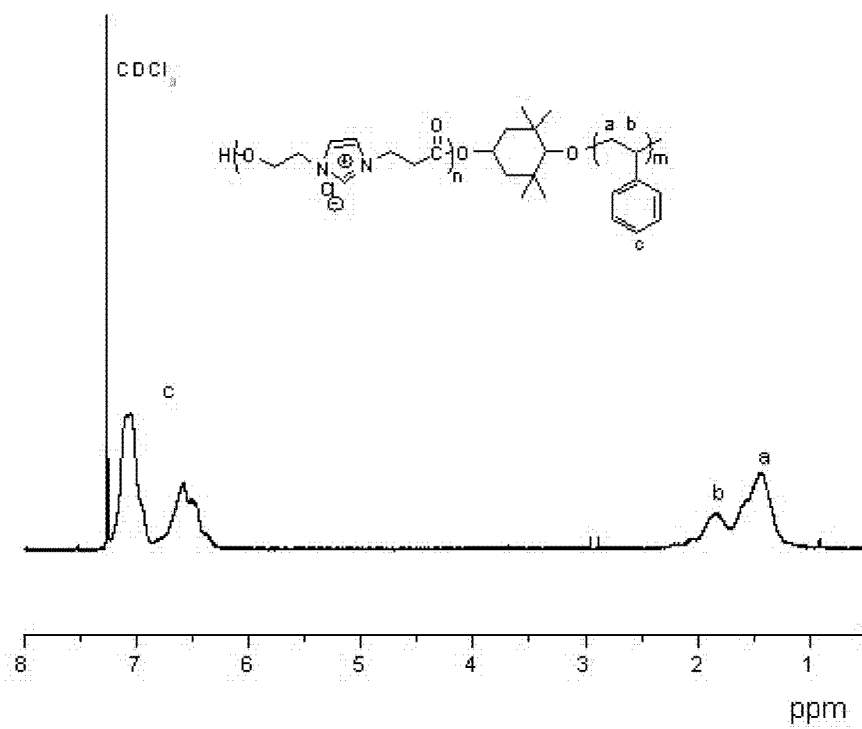


图 3