

离子液体在微乳液聚合中的应用

王颖, 苏宝根, 邢华斌, 鲍宗必, 张治国, 杨启炜, 杨亦文*, 任其龙

(浙江大学化学工程与生物工程学系, 生物质化工教育部重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘要:介绍了近年来离子液体在微乳液聚合方法上的研究进展, 综述了离子液体作为分散相、连续相、表面活性剂等不同组分参与微乳液聚合反应中的实验方法和实现过程。介绍并评价了这类离子液体复合体系在制备聚合物微粒、纳米材料、导电材料、多孔材料及聚合物复合材料上的应用和发展潜力。

关键词:离子液体; 自由基聚合; 微乳液聚合; 表面活性剂

中图分类号: O631.5; TB324; TQ423.92

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)02-0038-06

Application of ionic liquids in microemulsion polymerization

WANG Ying, SU Bao-gen, XING Hua-bin, BAO Zong-bi, ZHANG Zhi-guo, YANG Qi-wei,
YANG Yi-wen*, REN Qi-long

(Key Laboratory of Biomass Chemical Engineering of Ministry of Education, Zhejiang University,
Hangzhou 310027, China)

Abstract: The recent research progress of ionic liquids applied on microemulsion polymerization is introduced. The experimental methods and implementation process of ionic liquids participating in these polymerization reactions as disperse phase, continuous phase, surfactant, etc, are reviewed. Moreover, the application and development potential of such ionic liquid composite system on preparation of polymer particles, nano-materials, conductive materials, porous materials and polymer composites are introduced and evaluated.

Key words: ionic liquid; free radical polymerization; microemulsion polymerization; surfactant

1 研究现状

1.1 离子液体在聚合反应中的研究进展

室温离子液体是室温下呈现液态的有机盐, 蒸气压极低, 是一种无污染、可循环的绿色溶剂。它的熔点低、液程宽、稳定性好, 结构性质可调, 并且能够溶解多种有机物、无机物以及金属有机化合物, 是一种良好的反应溶剂。

作为一种新型的绿色溶剂, 离子液体充当聚合反应介质已经成为研究的热点之一。自由基聚合、自由基共聚、原子转移自由基聚合 ATRP、反向 ATRP、RAFT (radical addition fragmentation transfer) 聚合、基团转移聚合 GTP (group transfer polymerization)、缩聚、离子聚合、配位聚合、电化学聚合等类型的聚合反应都已在离子液体介质中实现。研究者们发现, 离子液体的存在对催化剂效用、链增长速率常数、链终止速率常数, 以及共聚单体的竞聚率都产生了不同于传统溶剂的影响。初步研究结果显示, 离子液体作为聚合反应溶剂, 具有适用单体广、反应条件温和、聚合速率快和聚合物分子质量高等优点。

同时, 离子液体在分子科学中的应用早已不再局限于传统的反应媒介, 得益于其结构的可修饰性, 它能够作为单体、催化剂、表面活性剂、稳定剂、可聚合型表面活性剂等组分参与微乳液聚合当中。本文中重点介绍了近年来离子液体应用在微乳液聚合研究领域的进展和成就。

1.2 离子液体用作自由基聚合反应溶剂

离子液体作为聚合反应溶剂的研究可追溯到 21 世纪初叶, 有意思的是, 虽然本身具备强极性的离子液体有着作为离子聚合媒介的潜力, 但目前离子液体作为聚合反应溶剂的研究仍主要集中在自由基聚合领域^[1]。从研究结果中发现, 离子液体作为自由基聚合溶剂, 除了优于传统有机溶剂的低蒸气压和不可燃性, 还能显著影响聚合反应速率和聚合程度。关于这一主题, Kubisa^[1] 及 Lu 等^[2] 的综述中都有所介绍。

在研究乙烯基单体在离子液体中的自由基聚合反应类型和反应动力学时, Zhang 等^[3] 发现甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 在 [Bmim][PF₆] 中的自由基聚合与在甲苯中相比, 产物的 Mn 高出约 1 个数量级。

收稿日期: 2013-09-29; 修回日期: 2013-12-15

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (20936005); 国家自然科学基金科学基金青年项目 (21106127); 2010 年教育部博士点基金 (博导类) (20100101110045)

作者简介: 王颖 (1987-), 女, 硕士生; 杨亦文 (1963-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究领域为天然产物提取分离与结构修饰、超临界流体色谱法和高效液相色谱法分离天然产物和手性药物, 0571-87951224, ceywyang@zju.edu.cn。

并且链增长速率常数 k_p 也有着明显的提高,比苯溶剂中高出 10 倍左右^[4-5]。为解释这一原因,Strehmel 等^[6-7]提出在离子液体中的自由基聚合反应强烈地依赖于离子液体本身的液态范围、黏度和极性。其中高黏度促使了高程度的聚合,使聚合物的分子质量更大。同时离子液体的微观极性效应影响了共聚单体形成共聚物时的竞聚率。也有学者认为 MMA 和 GMA 在咪唑盐类离子液体中 k_p 的提高是由于部分离子液体取代单体的位置使活化能降低^[8]。最近,Irvine 等在研究 MMA 单体在咪唑盐类离子液体中的自由基聚合时发现,可能存在一种自由基“保护机制”令产率能够到达几乎量化的结果^[9]。这种“保护机制”的存在也许可以解释离子液体中的聚合反应同时具有高速率、高分子质量和高产率的特点。

20 世纪 90 年代末,研究者们掌握了简单方便的制备稳定中性离子液体的方法^[10],可以说离子液体作为聚合溶剂的发展也是以此为契机的,其中尤以 BF_4^- 和 PF_6^- 为阴离子的咪唑盐类最为常用。然而就目前来讲,离子液体用作聚合反应溶剂还是存在一些缺点和问题的。首先是可利用种类的匮乏,文献中出现的几种咪唑盐类、季铵盐类离子液体在真正可能存在的室温离子液体家族中,可谓沧海一粟,特别对许多具备特殊结构或者功能的离子液体仍知之甚少;其次,大部分离子液体与传统溶剂相比黏度是非常高的,严重影响到对反应的传质传热;最后,高昂的价格和回收处理上的困难也是离子液体工业化面临的挑战。

2 基于 ILs 的微乳液聚合

与传统的有机溶剂相比,离子液体的黏度通常要高出 1~3 个数量级,通常较高的黏度容易导致反应及分离体系传递性能的恶化,从而严重限制了离子液体直接作为反应溶剂的应用^[11-12]。另一方面,非极性有机物在离子液体中的不良溶解性也造成了其应用的局限性。基于离子液体的微乳液体系能够大大突破这一局限性,引起了众多研究者的兴趣。由于离子液体的多样性和独特的性质,使其能够作为多种组分参与形成微乳液^[13],将离子液体的特性引入微乳液中,丰富了微乳液体系,改善了微乳液的性质,进一步拓展了离子液体的潜在应用范围。

2.1 IL 作为连续相的微乳液聚合

虽然离子液体作为聚合反应溶剂的研究主要集中在自由基聚合领域,但目前发现的能够同时溶解

自由基聚合单体及其聚合物的离子液体种类是非常有限的^[14]。由于自由基聚合单体 MMA 及其聚合物 PMMA 与 $[Bmim][BF_4]$ 和 $[Bmim][PF_6]$ 等离子液体都具有良好的相容性,故在离子液体微乳液体系中实现 MMA 自由基聚合的研究占了非常大的比重。

Wang 等^[15]在以离子液体 $[bmim][PF_6]$ 为连续相、MMA 单体为分散相、十六烷基甲基溴化铵 (CTAB) 为表面活性剂的离子液体微乳液中,实现了 MMA 的连续活化再生原子转移自由基聚合 (ICAR),获得了分布窄且形貌完整的 PMMA 粒子。动力学结果显示,该聚合反应是一个可控/活性的聚合过程,具备一级动力学特征,分子质量随单体转化率呈线性增长。

Wang 等^[16]证明了苯乙烯和丙烯腈的反相 ATRP 共聚能够在离子液体微乳液 (单体/CTAB/ $[Bmim][PF_6]$) 中实现。一级反应动力学特征以及数均分子质量与转化率的线性关系均证明了该反应的可控/活性特征。

Chen 等^[17]在 MMA/ $[Bmim][BF_4]$ 离子液体微乳液中,采用 DMIBr 为表面活性剂,AIBN 为引发剂,实现了 MMA 的传统自由基聚合。生成的 PMMA 胶粒直径约为 52 nm。其中离子液体表面活性剂 DMIBr 同时与 $[Bmim][BF_4]$ 和甲醇混溶,因而能够简单地通过过滤的手段将聚合产物分离出来。将甲醇和残余单体蒸出后,便可回收 ILs 混合液 (IL、乳化剂、催化剂)。加入适量的单体和引发剂到回收的 IL 混合液中,可重新得到透明稳定的微乳液。并且在同样的实验条件下制得尺寸相当的 PMMA 胶粒。该方法的提出,结合了离子液体回收再利用和微乳液聚合的优势,并且能大大减小乳化剂和重金属离子的一次性使用对环境造成的影响。

在该课题组的后续研究中,Zhou 等^[18]使用微乳液聚合法,在电子转移型催化剂 (AGET ATRP) 的作用下,实现了甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 在低温 (30℃) 下的可持续性原子转移自由基聚合。其中离子液体 $[Bmim][BF_4]$ 作为连续相,DMIBr 为表面活性剂,2-溴异酸丁乙酯 (EBiB) 作为引发剂,抗坏血酸 (AA) 作为还原剂。该聚合反应具备良好的可控性,生成的 PMMA 纳米粒子的直径在 5 nm 左右,分子质量分布较窄 ($M_w/M_n = 1.20 \sim 1.40$)。在聚合反应结束分离出 PMMA 粒子之后,溶有催化剂的离子液体能够被回收和重复利用 (如图 1 所示)。通过补充引发剂、还原剂和单体,可继续通过 AGET

ATRP 法由 MMA 合成分子质量分布相当窄的 PMMA 微粒。

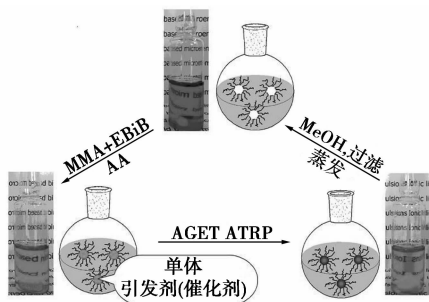


图 1 微乳液体系循环再生示意图

另一方面,由于具备出色的电性能,离子液体微乳液在聚电解质合成中的应用也屡见报道。Zhang 等^[19]的研究证明, $H_2O/TX-100/[BMIM]PF_6$ (W/IL)、双连续相 (BC)、 $[BMIM]PF_6/TX-100/H_2O$ (IL/W) 3 种微乳液亚结构都可以在吡咯的电聚合中作为电解质。其中水包离子液体型微乳液中聚合速率最快,得到的产物性能最优。

2.2 IL 作为内相的微乳液聚合

得益于优良的电性能、热稳定性和不挥发性,离子液体作为内相的微乳液成为了制备聚电解质、导电高分子、多孔材料及复合纳米颗粒等的有效介质,在新材料开发方面有着广阔的应用前景。

在聚电解质的合成中,为了解决原位聚合出现的相分离和聚合物直接溶于离子液体时的相容性限制, Yu 等^[20]首次提出了以 IL 为极性分散相的反相微乳液聚合体系。他们采用苯乙烯作为连续相, $[Bmim]BF_4$ 离子液体为分散相,使用一种可聚合的离子液体乳化剂 MAUM-Br (如图 2 所示),在 $60^\circ C$ 下以 AIBN 引发苯乙烯单体的自由基聚合,制得了性能优良的聚电解质薄膜。该研究首次证明了以 IL 为极性分散相的反相微乳液聚合的可行性,也初步表现出了该种方案在克服相分离和相容性限制上的优势。但其使用苯乙烯同时作为单体和溶剂,仍然与典型的离子液体反相微乳液体系有所差别,同时在聚合机理上也还存在很多不明确的地方。

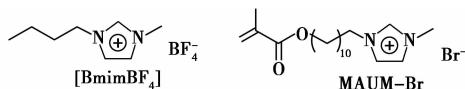


图 2 离子液体 $[Bmim][BF_4]$ 、表面活性剂 MAUM-Br 的分子结构

He 等^[21]利用循环伏安法在 $[bmim]PF_6$ /water 膜 (IL1/W) 微乳液中制备了聚苯胺 (PANI)。通过

比较 IL1/W 微乳液中制备的 PANI 与传统酸溶液以及 $[bmim]BF_4$ /water (IL2/W) 微乳液中聚合得到的,发现 IL1/W 微乳液中制备的 PANI 电极容量最高。扫描电子显微镜图像显示,IL1/W 微乳液中获得的 PANI 薄膜表现出一种类似花椰菜的微观结构 (如图 3 所示)。

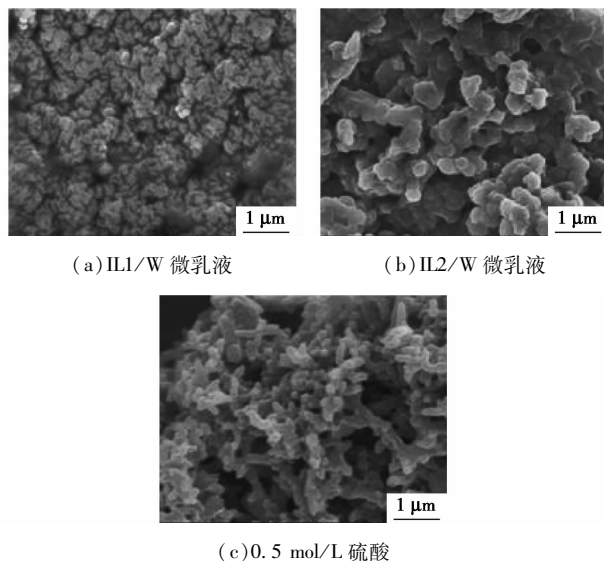


图 3 PANI 薄膜扫描电镜照片 (50 次循环电聚合)

Guo 等^[22]在掺杂了锐钛矿 (TiO_2) 纳米颗粒的离子液体/水微乳液中成功合成了 TiO_2 修饰的聚苯胺内核复合纳米粒子 ($PANI-TiO_2$) (如图 4 所示)。其中以疏水性离子液体 $[bmim]PF_6$ 为内相,水为溶剂,选择 OP-10/丁醇乳化体系,由 APS 引发微乳液聚合。SEM 结果显示,该纳米材料呈球形结构,粒径在 70 nm 左右。TEM 证实 TiO_2 纳米晶体修饰在 PANI 表面。该 $PANI-TiO_2$ 复合纳米粒子有望应用在光催化、电气及电化学领域,而这种简单、环境友好的合成方式对技术的商业化有着潜在的推动作用。

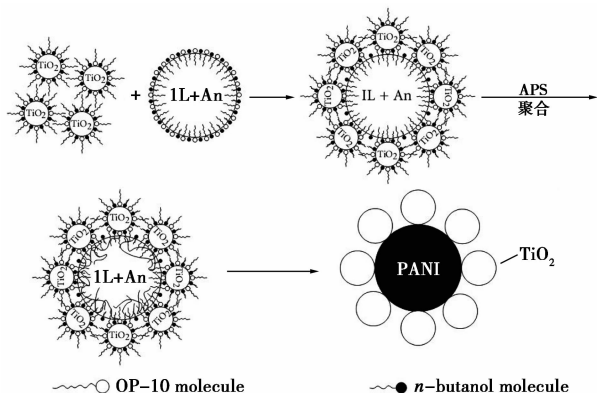
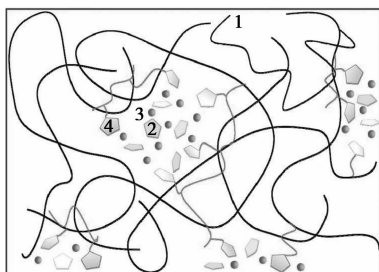


图 4 PANI- TiO_2 纳米复合材料的合成机理

Shi 等^[23]在苯乙烯、[Bmim][BF₄]和 MAUM-Br 组成的反相微乳液中,采用光聚合制备了离子液体基聚合物电解质薄膜。他们认为体系中[Bmim][BF₄]、poly(MAUM-Br)和聚苯乙烯的烷基链通过物理聚集或者共聚形成聚合物交联网络(如图5所示)。离子液体中的阳离子部分分散到聚合物交联网络中,而阴离子则主要被束缚在阴阳离子间的库仑力和部分氢键作用下。



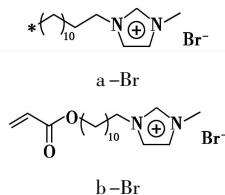
1—聚合物链;2—离子液体咪唑阳离子;
3—离子液体阴离子;4—表面活性剂分子

图5 [Bmim][BF₄]基聚苯乙烯复合薄膜的结构预测

2.3 ILs 型表面活性剂

与传统的表面活性剂相比,离子液体型表面活性剂显示出以下优势:第一,咪唑环和助表面活性剂间的作用力较强,更易于将其固定在液-液界面上;第二,通过芳香环的 $\pi-\pi$ 作用,咪唑基有更强的吸引力;最后,离子液体丰富的种类为探索离子液体胶束中亲水-亲油平衡提供了广阔平台。

Yan 等^[24]合成出结构包含咪唑阳离子和疏水链端的离子液体型表面活性剂 a-Br 和 b-Br(如图6所示)。其中在 60℃下,采用 AIBN 引发 a-Br/MMA/H₂O 微乳液聚合,反应生成了粒径约为 50 nm 的单分散 PMMA 胶粒。在 b-Br/MMA/H₂O 的聚合体系中,合成了平均直径 30 nm 左右的聚合物胶粒,FTIR 光谱证实了 MMA 和 b-Br 的共聚现象。这些基于 ILs 表面活性剂的研究工作拓宽了离子液体和微乳液聚合的应用前景,并提供了一个通过单反应器单路线合成开放性多孔共聚物材料的方法。



a-Br 熔点 39.7℃; b-Br 熔点 37.2℃

图6 2种离子液体型表面活性剂的结构

基于可聚合离子液体型表面活性剂的微乳液聚合过程,Yan 等^[25]提出了一项制备溶剂感应型多孔聚合物的新方法。他们构筑了 IL-BF₄/H₂O/1-propanol/MMA 微乳液体系,在 60℃下以 AIBN 引发聚合。通过离子交换作用改变离子液体的阴离子可将聚合物凝胶转变为多孔聚合物。而这些多孔聚合物在有机溶剂(例如 DMSO、DMF)中沉浸之后,可重回到凝胶状态,再将凝胶沉浸在水后,又能够获得多孔聚合物(如图7所示)。这一显著的特性呈现了一类新型的聚合物微孔材料,它极有可能在组织支架、双连续材料模板、抗菌过滤、耐火泡沫和药物控释等领域中具备应用价值。

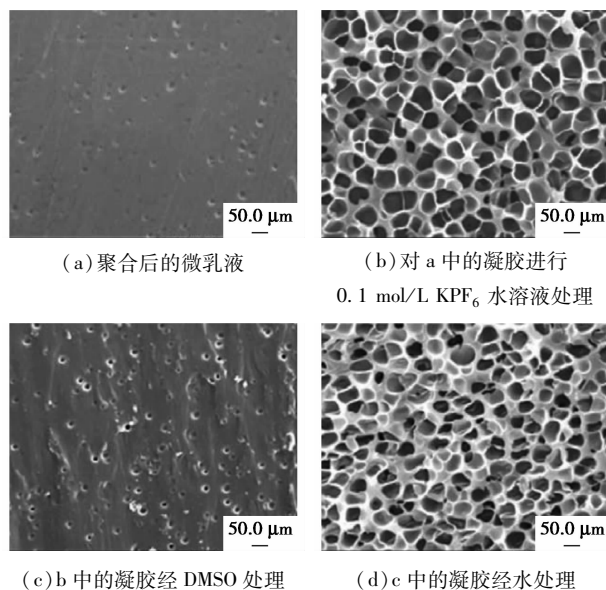


图7 聚合物的扫描电镜照片

Sui 等^[26]合成了一类具有氧化还原响应性的可交联聚离子液体基-聚二茂铁硅烷(PFS-PILs)(如图8所示)。亲水性的氯代咪唑基团和疏水性的主

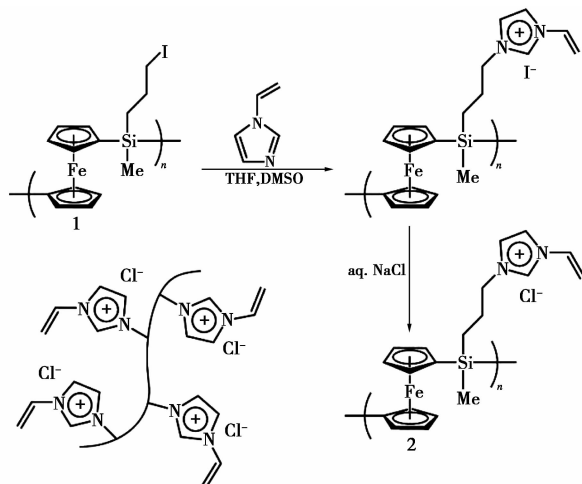


图8 交联 PFS-PIL 的合成过程

链赋予该聚合物表面活性,采用该聚合物为表面活性剂制备 MMA/PFS-PIL/H₂O 微乳液。引发 MMA 微乳液聚合制得稳定的聚合物乳胶悬浮液,乳胶粒子粒径为(45 ± 5) nm。

Lu 等^[27] 分别使用单、双阳离子型离子液体 C₁₄MIM·Br 和 C₁₄MIM-4-C₁₄MIM·2Br 作为表面活性剂(如图 9 所示),进行了甲基丙烯酸甲酯(MMA)的微乳液聚合。两种体系均具备微乳液聚合的典型特征,且离子液体的结构和浓度影响着产物 PMMA 乳胶粒子的尺寸。

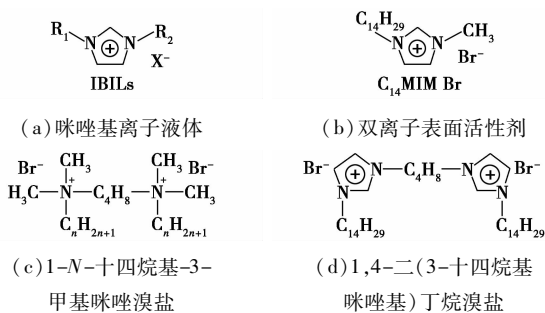


图 9 离子液体的分子结构

Teng 等^[28-29] 采用 1-十二烷基-3-甲基咪唑氯盐(C₁₂mimCl)替代传统的表面活性剂,在离子液体反相微乳液中制备了 AgCl 纳米粒子。该方法解决了传统杂化膜中小分子表面活性剂的挥发问题,并

采用微乳液聚合合成了包覆纳米粒子的有机-无机杂化膜。在该体系中,离子液体 C₁₂mimCl 作为表面活性剂,甲基丙烯酸甲酯作为油相,水为极性相。由于水核中的离子液体本身带有 Cl⁻,故只需向体系中加入 Ag⁺ 即结合生成 AgCl,简化了 AgCl 纳米粒子的制备工艺,并可通过控制加入 AgNO₃ 的量来实现对 AgCl 纳米粒子粒径的调控。

2.4 微乳液聚合小结

离子液体的微乳液聚合体系中,不论作为连续相还是分散相,都以 [Bmim][BF₄]、[Bmim][PF₆] 这 2 种常见的离子液体为主(如表 1 所示)。究其缘由,一方面虽然理论上存在着大量不同类型的室温离子液体,但是研究者对很多离子液体种类及其结构性质还不甚明了;另一方面,目前对 IL 微乳液体系的研究和认识也较为有限,故在此基础上选取一个黏度较小、单体容量较高且适宜自由基聚合反应发生的体系是较为困难的。所以不难发现,在离子液体微乳液聚合体系中,除去电化学聚合外,多为本身具有溶剂性质的单体担任连续相或者分散相。这类微乳液聚合体系的组成多呈现出“单体/IL/表面活性剂”的简化特征,而与传统微乳液聚合中的“连续相/内相溶剂/内相溶质(聚合单体)/表面活性剂”组成有所不同。

表 1 离子液体参与的微乳液聚合体系

单体	表面活性剂	引发剂	连续相	分散相
MMA(甲基丙烯酸甲酯) ^[15]	CTAB	CCl ₄ 等(ICAR 引发体系)	IL:[Bmim][PF ₆]	MMA
苯乙烯、丙烯酸 ^[16]	CTAB	AIBN(FeCl ₃ ·6H ₂ O/琥珀酸)	IL:[Bmim][PF ₆]	单体混合剂
MMA ^[17]	IL:DMIBr	AIBN	IL:[Bmim][BF ₄]	MMA
MMA ^[18]	IL:DMIBr	AGET ATRP 引发体系	IL:[Bmim][BF ₄]	MMA
吡咯 ^[19]	TX-100	电化学聚合	水	[Bmim][PF ₆]
苯乙烯 ^[20]	IL:MAUM-Br	AIBN	苯乙烯	[Bmim][BF ₄]
苯胺 ^[21]	OP-10	CV(循环伏安法)	水	[Bmim][PF ₆] [Bmim][BF ₄]
苯胺 ^[22]	OP-10/丁醇	APS	水	[Bmim][PF ₆]
苯乙烯 ^[23]	MAUM-Br	光引发	苯乙烯	[Bmim][BF ₄]
MMA ^[24]	a-Br	AIBN	水	MMA
	b-Br	AIBN	水	MMA
MMA ^[25]	IL-BF ₄	AIBN	水 + 正丙醇	MMA
MMA ^[26]	PFS-PIL	光引发	水	MMA
MMA ^[27]	C ₁₄ MIM·Br	APS	MMA	MMA
	C ₁₄ MIM-4-C ₁₄ MIM·2Br			
MMA ^[28-29]	C ₁₂ mimCl	AIBN	MMA	水

3 结论与展望

离子液体在聚合物合成中的综合利用,简化了反应产物的分离过程,便于连续相介质在后续反应中的循环使用,显示了“新型绿色”聚合方法的发展前景。离子液体本身结构性质可调,具备丰富的可设计性。随着研究的不断深入,许多新型/功能化的离子液体(如碱性离子液体、螯合离子液体等)不断面世,相信新的离子液体将会赋予离子液体微乳液复合体系以新的性质和功能。

有关离子液体中聚合反应的系统研究才刚刚起步,尤其在机理方面还缺乏全面和公认的解释,对离子液体微乳液中的聚合反应构建形式和特性也同样知之甚少。目前,从为数尚少的研究成果中已经看到了离子液作为聚合反应溶剂的诸多优势,几乎所有类型的聚合反应都尝试着在离子液体中进行,相信离子液体替代传统溶剂作为绿色聚合反应介质有着巨大的发展潜力。

参考文献

- [1] Kubisa P. Application of ionic liquids as solvents for polymerization processes[J]. *Progress in Polymer Science*, 2004, 29(1): 3-12.
- [2] Lu J, Yan F, Texter J. Advanced applications of ionic liquids in polymer science [J]. *Progress in Polymer Science*, 2009, 34(5): 431-448.
- [3] Zhang H, Hong K, Mays J W. Synthesis of block copolymers[J]. *Macromolecules*, 2002, 35(15): 5738-5741.
- [4] Harrison S, Mackenzie S R, Haddleton D M. Pulsed laser polymerization[J]. *Macromolecules*, 2003, 36(14): 5072-5075.
- [5] Hong K, Zhang H, Mays J W, *et al.* Conventional free radical polymerization[J]. *Chemical Communications*, 2002, 21(13): 1368-1369.
- [6] Strehmel V, Laschewsky A, Wetzel H, *et al.* Free radical polymerization of *n*-butyl methacrylate in ionic liquids[J]. *Macromolecules*, 2006, 39(3): 923-930.
- [7] Strehmel V. Selection of ionic liquids for free radical[J]. *Macromolecular Symposia*, 2007, 254(1): 25-33.
- [8] Barth J, Buback M, Schmidt-Naake G, *et al.* Termination kinetics of free-radical[J]. *Polymer*, 2009, 50(24): 5708-5712.
- [9] Thurecht K J, Gooden P N, Goel S, *et al.* Free-radical polymerization in ionic liquids [J]. *Macromolecules*, 2008, 41(8): 2814-2820.
- [10] Huddleston J G, Rogers R D. Room temperature ionic liquids[J]. *Chemical Communications*, 1998, 5(16): 1765-1766.
- [11] Okoturo O O, VanderNoot T J. Temperature dependence of viscosity [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, 568(7): 167-181.
- [12] Jacquemin J, Husson P, Padua A A H, *et al.* Density and viscosity of several pure and water-saturated ionic liquids[J]. *Green Chemistry*, 2006, 8(2): 172-180.
- [13] Qiu Z, Texter J. Ionic liquids in microemulsions[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2008, 13(4): 252-262.
- [14] Winterton N. Solubilization of polymers by ionic liquids[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16(44): 4281-4293.
- [15] Wang G, Lu M, Wu H. Preparation of poly (methyl methacrylate) [J]. *Polymer*, 2012, 53(5): 1093-1097.
- [16] Wang G X, Lu M, Hou Z H, *et al.* Controlled/living copolymerization of styrene of styrene and acrylamide in DMF with Fe/TMEDA complex as catalyst[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2013, 51(13): 2919-2924.
- [17] Chen Z, Yan F, Qiu L, *et al.* Sustainable polymerizations in recoverable[J]. *Langmuir*, 2010, 26(6): 3803-3806.
- [18] Zhou Y, Qiu L, Deng Z, *et al.* Low-temperature AGET ATRP[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(20): 7948-7955.
- [19] Zhang G, Zhou H, Zhang J, *et al.* Electropolymerization of pyrrole [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 125(3): 2342-2347.
- [20] Yu S, Yan F, Zhang X, *et al.* Polymerization of ionic liquid-based [J]. *Macromolecules*, 2008, 41(10): 3389-3392.
- [21] He D, Xia S, Zhou Z, *et al.* Electropolymerization of polyaniline [J]. *Journal of Experimental Nanoscience*, 2013, 8(1): 103-112.
- [22] Guo Y, He D, Xia S, *et al.* Preparation of a novel nanocomposite [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 2012(906): 32-39.
- [23] Shi J, Wu P, Yan F. Further investigation of the intermolecular [J]. *Langmuir*, 2010, 26(13): 11427-11434.
- [24] Yan F, Texter J. Surfactant ionic liquid-based microemulsions[J]. *Chemical Comm*, 2006, 57(25): 2696-2698.
- [25] Yan F, Texter J. Solvent-Reversible Poration[J]. *Angewandte Chemie*, 2007, 119(14): 2492-2495.
- [26] Sui X, Hempenius M A, Vancso G J. Redox-Active Cross-Linkable Poly (ionic liquid) s[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(9): 4023-4025.
- [27] Lu J, Ding Y, Yu Y, *et al.* Effect of two kinds of imidazolium [J]. *Macromolecular Symposia*, 2010, 298(1): 167-173.
- [28] Teng Y, Wu L, Wang T, *et al.* Research on the preparation of AgCl/C₁₂ mimCl-PMMA [C]. 2011 International Conference on IEEE, 2011: 1525-1528.
- [29] Teng Y, Wu L, Wang T, *et al.* Synthesis of AgCl nanoparticles based [C]. 2011 International Conference on IEEE, 2011: 4564-4568. ■