

УДК 541.64: 542.59; 539.199

## Области применения полимеров на основе ионно-жидкостных мономеров

М. Д. ИБРАГИМОВА, А. Г. АЗИЗОВ, Ф. М. АБДУЛЛАЕВА, З. Н. ПАШАЕВА, Б. Ф. БАГИРОВА

Институт нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева НАН Азербайджана,  
проспект Ходжалы, 30, Баку AZ1025 (Азербайджан)

E-mail: minaver-ibrahimova@rambler.ru

(Поступила 22.04.14; после доработки 16.05.14)

### Аннотация

Рассмотрены и обобщены литературные данные, посвященные основным областям применения полимеров, сополимеров и композиционных материалов на основе ионно-жидкостных мономеров. Полимеры и сополимеры на основе ионно-жидкостных мономеров сочетают в себе свойства, присущие ионно-жидкостным мономерам, в частности высокую ионную проводимость, электрохимическую устойчивость, низкую воспламеняемость и токсичность, а также высокую термическую стойкость с такими свойствами высокомолекулярных соединений, как способность к образованию гелей и пленок. Благодаря этому они нашли применение в качестве твердых электропроводящих матриц различной формы (пленок, волокон, покрытий и т. д.) для приготовления батарей и топливных элементов, мембран, сорбентов для захвата  $\text{CO}_2$ , диспергаторов для стабилизации наноматериалов в различных растворах (водном, органическом). Нелетучесть ионных жидкостей и полимерных продуктов на их основе определяет перспективность их использования в приготовлении мембран для разделения различных газовых смесей. Установлена зависимость ионной проводимости и сорбционных свойств полимеров и сополимеров на основе ионно-жидкостных мономеров от природы их катионной и анионной части, а также от длины фрагментов, находящихся между группой, участвующей в процессе полимеризации и катионной или анионной частями мономера.

Показано, что изменение структуры ионно-жидкостного мономера способствует расширению областей применения полимеров и сополимеров на их основе. В частности, полимеры на основе ионно-жидкостных мономеров нашли применение в качестве насадки каталитических систем покрытий для полупроводников, для получения оптических и плазменных материалов в процессах твердофазной экстракции и хроматографии.

Таким образом, наблюдаемые уникальные свойства полимеров и сополимеров на основе ионно-жидкостных мономеров способствуют расширению исследований в области синтеза и полимеризации ионно-жидкостных мономеров различного состава и обеспечивают перспективность их применения в различных областях промышленности.

**Ключевые слова:** ионная жидкость, мономер, полимер, сополимер, композиционный состав, сорбент

### ВВЕДЕНИЕ

Ионные жидкости, благодаря своим уникальным свойствам, становятся объектом все новых исследований и привлекают внимание ученых всего мира. Особенности строения и, следовательно, комплекс присущих им физико-химических свойств определяют интерес к их использованию в различных областях химической науки: неорганической, органической, ана-

литической химии, а также в синтезе высокомолекулярных соединений [1–10].

В последние десять лет вырос интерес к ионно-жидкостным мономерам, в частности к полимерным аналогам ионных жидкостей. Эти материалы могут сочетать в себе все ценные особенности ионно-жидкостных мономеров (высокую электропроводность, низкую воспламеняемость, малую токсичность, термическую и химическую стойкость) и высокомолекулярных

соединений (способность к образованию пленок, гелей, мембран и др.). Благодаря этому открываются широкие возможности для их применения в качестве твердых электропроводящих материалов в различных электрохимических устройствах в качестве адсорбента для поглощения  $\text{CO}_2$ , мембран и т. д. [11–17].

Варьируя анионной и катионной частями, можно осуществлять синтез ионно-жидкостных мономеров, отличающихся природой катиона и аниона.

Основное физическое свойство полимеров на основе ионно-жидкостных мономеров – ионная проводимость, что определяет их перспективность для использования в качестве полимерных электролитов, для изготовления батарей и топливных элементов. Применение твердых топливных элементов позволит избежать таких нежелательных эффектов, как утечка и воспламеняемость, которые характерны для жидких электролитов. Кроме того, на основе полимерных электролитов, синтезированных из ионно-жидкостных мономеров, можно получать ионопроводящие материалы с заданной формой, размерами и геометрией, например в виде тонких пленок, волокон, покрытий и т. д.

Известно большое число ионно-жидкостных мономеров на основе акриловых кислот и их производных. В работе [18] описан синтез путем свободно-радикальной полимеризации ионно-жидкостных мономеров с различным содержанием метакрилатного фрагмента в составе катионной или анионной частей, различным строением и подвижностью ионных центров. Кроме того, рассмотрены результаты исследований по синтезу термостойких полиэлектролитов с повышенной ионной проводимостью на их основе. Показано, что полимеры на основе ионно-жидкостных мономеров с кватернизованными алкилгалогенидными фрагментами характеризуются высокой электрохимической устойчивостью и электропроводностью [19, 20].

Полимер на основе ионно-жидкостного мономера (комплексная соль 1-бутил-4-винилпиридиний хлорида и бутилпиридиний гидрохлоридтрихлорида алюминия), синтезированный методом “живой” радикальной полимеризации с участием свободных радикалов, обладает высокой ионной проводимостью: бо-

лее  $10^{-5}$  См/см при комнатной температуре [1]. Ионная проводимость систем, состоящих из электропроводящего галогенида (хлорида или бромида) поли[1-бутил-4-винилпиридиний] и ионной жидкости на основе комплекса хлорида 1-бутилпиридиния и  $\text{AlCl}_3$ , сопоставима с проводимостью ионной жидкости и зависит от состава и температуры среды [21]. Проводящий полимерный электролит формируется при взаимодействии ионной жидкости тетрафторбората и трифлат-1-этилметилимидазолия с сополимером винилиденфторида и гексафторпропилена [22].

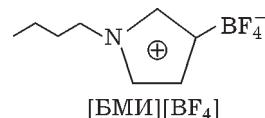
Методы подготовки полимерных электролитов делятся на три группы:

- 1) полимеризация виниловых мономеров в ионных жидкостях;
- 2) “допирование” полимера выбранной ионной жидкостью;
- 3) полимеризация самих ионно-жидкостных мономеров.

Однако необходимо отметить, что в первых двух случаях совместимость ионной жидкости и полимерной матрицы имеет решающее значение [10, 23].

О получении полимерных ионных гелей радикальной полимеризацией виниловых мономеров в ионных жидкостях, в частности в 1-этил-3-метилимидазолий-бис(трифторметансульфонил)имиде, сообщается в работе [23], хотя выбранные виниловые мономеры, такие как стирол, акрилонитрил, акриламид, несовместимы с указанной ионной жидкостью. Учитывая сложность прогнозирования совместимости ионных жидкостей и полимеров для получения электропроводящих полимерных гелей, применяется альтернативный метод – полимеризация в эмульсии.

Несмотря на несовместимость ионной жидкости и полимера, полимерные мембранны на основе 1-бутил-3-метилимидазолий тетрафторбората  $[\text{БМИ}][\text{BF}_4]$ /полистирол обладают хорошей прозрачностью.



Электропроводность указанной полимерной мембранны измеряли с помощью переменного тока при комнатной температуре в среде сухого воздуха. Для полимерных мембранны, содер-

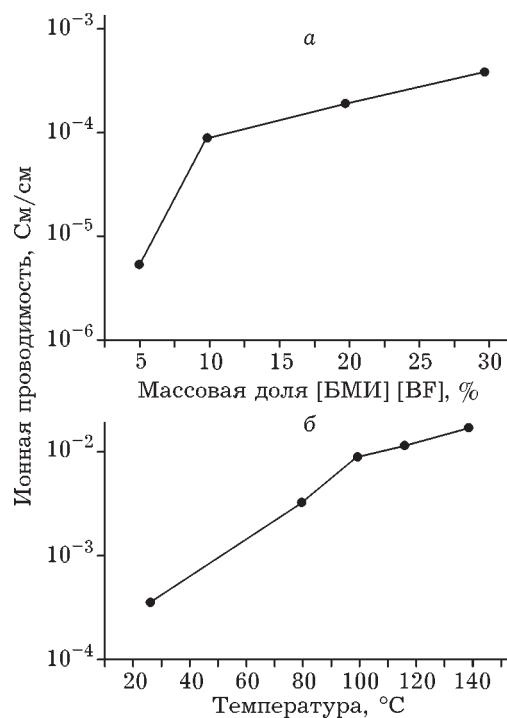


Рис. 1. Зависимость ионной проводимости полимерных мембран от концентрации ионной жидкости (а) и температуры (б) при концентрации [BMAI][BF<sub>4</sub>], равной 30 мас. %.

жащих 5 мас. % [BMAI][BF<sub>4</sub>], проводимость достигает  $5.5 \cdot 10^{-6}$  См/см. В тех же условиях проводимость самой ионной жидкости составляет всего  $3.9 \cdot 10^{-3}$  См/см. В случае применения поверхностно-активного вещества 1-(2-метилакрилоилоксиундекил)-3-метилимидазолий бромида [МАОМИ][Br] для стабилизации полимерного геля на основе [BMAI][BF<sub>4</sub>] при массовом соотношении, равном 1 : 2, проводимость сополимерной мембранны равна  $1.28 \cdot 10^{-8}$  См/см [24].

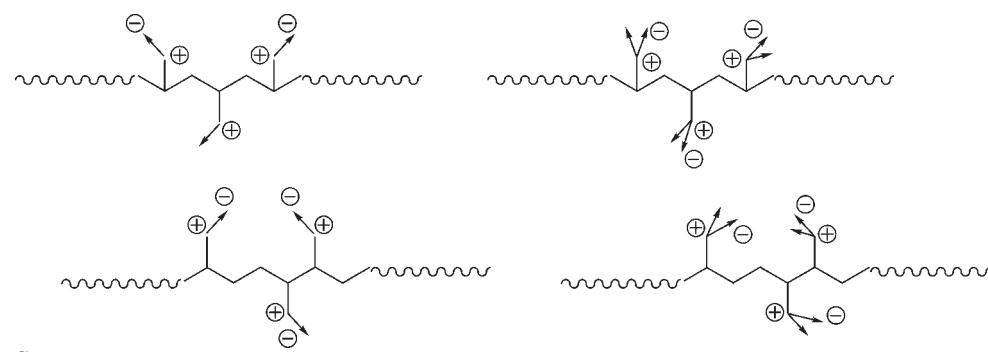
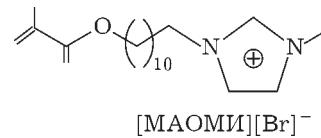


Схема 1.

Таким образом, [BMAI][BF<sub>4</sub>] является единственной активной группой, которая обеспечивает ионную проводимость указанных полимерных мембран, причем с увеличением доли ионной жидкости в составе и температуры проводимость этих мембран возрастает (рис. 1, а).

Так, проводимость мембран на основе полистирола и ионной жидкости, содержащей 30 мас. % [BMAI][BF<sub>4</sub>], при комнатной температуре достигает  $3.4 \cdot 10^{-4}$  См/см. Показано, что с повышением температуры ионная проводимость указанной мембраны возрастает (см. рис. 1, б) и при 120 °С составляет  $9.5 \cdot 10^{-3}$  См/см, а при 140 °С достигает значения  $1.4 \cdot 10^{-2}$  См/см [25, 26].

Повышение проводимости при высоких температурах может происходить благодаря нелетучести и повышенной термической стабильности ионных жидкостей и полимерного электролита на их основе [27, 28].

Таким образом, авторами показана перспективность применения полимерных мембран на основе ионных жидкостей в качестве ионного проводника при температурах выше 100 °С.

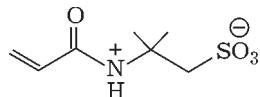
Эффективность полимерных ионпроводящих мембран на основе ионно-жидкостных мономеров показана с использованием в качестве сомономера и других виниловых мономеров, в частности метилметакрилата, винилацетата и N,N-диметилакриламида.

Авторы [29] сообщили, что полимеры на основе ионно-жидкостных мономеров, в частности поли[1-(винилбензил)-3-бутилимидазо-о-бензоилсульфоимида] и поли[n-винилбензилтриметиламмоний тетрафторбората], по сравнению с другими известными полимерами обладают намного более высокой диэлектрической проницаемостью (от 3.7 до 5.3)

и коэффициентом диэлектрических потерь (от 0.18 до 0.37), что связано с высокой дипольной концентрацией полионных жидкостей. Ориентация диполей ионных пар в полимерах на основе ионных жидкостей под действием электрического поля и вне поля представлена на схеме 1.

Такие полимеры могут быть использованы в качестве оптически прозрачного поглощающего материала [29].

Показано, что полимер на основе ионной жидкости 2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфокислоты, синтезированный полимеризацией в массе, в тонких покрытиях под действием УФ-облучения перспективен для использования в качестве полимерных мембран для датчиков, топливных элементов и батарей [30].



Авторы [31] методом удаления ионной жидкости из ионно-жидкостных полимерных композитов получили пористые полимеры с размерами пор 290–570 нм. В частности, полимеры с экзотической пористой структурой синтезированы методом межфазной полимеризации в среде гексана 1-алкил-3-метилимидазолий тетрафторбората  $[(\text{Поли})_n\text{АМИМ}][\text{BF}_4]$ , где  $n = 2, 4, 8$  и гексафтормосфата  $[(\text{Поли})_n\text{АМИМ}][\text{PF}_6]$ , где  $n = 4, 6$ . Методом сканирующей электронной микроскопии выявлена макропористая морфология полученного полимера с агрегированными полимерными частицами диаметром примерно 200 нм и размером пор 100–500 нм [32]. Установлено, что взаимодействие между ионной и полимерной частями оказывает существенное влияние на упаковку полимерных цепей и кинетику фазового разделения.

Эффективный метод получения пористых полимеров – полимеризация в микроэмulsionи. Авторы [33, 34] путем полимеризации ионно-жидкостных мономеров в микроэмulsionи осуществили синтез поверхностно стабилизованных ионных жидкостей. Отмечается, что  $\text{PF}_6^-$ -анионы в конце макроцепи способствуют быстрой агрегации. Из полимерных гелей, полученных методом ионного обмена  $\text{PF}_6^-$ -аниона, образуется пористый материал с открытыми порами (рис. 2).

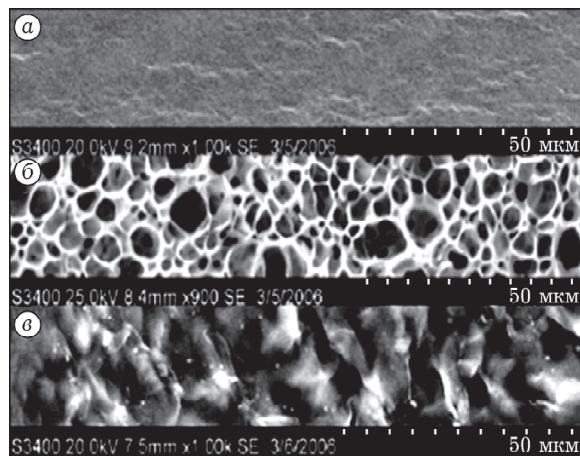


Рис. 2. Зависимость морфологии полимера на основе ионной жидкости от природы аниона: Br (a),  $\text{PF}_6^-$  (b), Br (c).

Как видно, с заменой бромид-аниона в полимерном материале на  $\text{PF}_6^-$  морфология полимера изменяется и образуется пористый полимер. Замена фрагмента  $\text{PF}_6^-$  полимера на Br-анион приводит к разрушению полученных пор (см. рис. 2, в), что свидетельствует о влиянии аниона на морфологию полимера на основе ионных жидкостей.

Такое преобразование обратимо при замачивании микропористого материала в растворе 0.1 M NaBr [33]. Показано, что пористые полимеры с открытыми порами могут быть преобразованы в полимерные гели с закрытыми порами путем погружения в органические растворители, такие как диметилсульфоксид и диметилформамид. Погрузив полимерные гели в воду, можно снова получить пористые полимеры.

Такие обратимые переходы реализованы с использованием этиленгликольдиметакрилата в качестве дополнительного мономера в количестве 2 мас. % относительно других компонентов. Размер пор материала может также контролироваться концентрацией добавленного сшивющего агента в микроэмulsionии: чем она больше, тем меньше средний размер пор полимера [35]. Такие пористые полимеры могут применяться в качестве антимикробных мембран в топливных элементах для получения огнестойких пенопластов и для контролируемой доставки лекарственных препаратов.

Пористые полимеры на основе ионно-жидкостных мономеров нашли применение в широком диапазоне коммерческих продуктов,

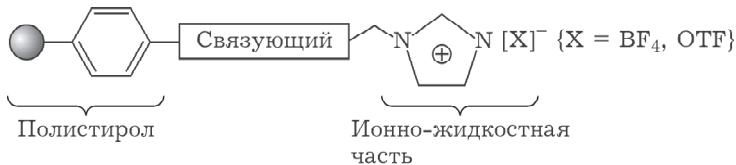


Рис. 3. Схема реакции нуклеофильного фторирования.

включая ионообменные смолы, в качестве носителя в жидкостной хроматографии, в производстве косметики, в процессах восстановления металлов и т. д.

Полимеры на основе ионно-жидкостного мономера *N*-винилимидазолия используются как карбоновые прекурсоры. Ионно-жидкостные мономеры и полимеры на их основе в присутствии солей переходных металлов способствуют организации углеродныхnanoструктур с высокой проводимостью [36].

Связанные с подложкой ионные жидкости имеют две разные области применения. В первом случае применяются ионно-жидкостные соли, ковалентно связанные с полимером или неорганическими поверхностями, или частицами. В таких системах характер ионно-жидкостной органической соли изменяется в определенной степени, но во многих случаях основные характеристики сохраняются. Во втором случае полимерная мембрана, пористая матрица, частицы или сыпучие материалы поглощают ионную жидкость и поддерживают в пределах соответствующей матрицы.

В химических технологиях извлечение и многократное использование катализитических систем представляют собой важную проблему как с экологической, так и с экономической точек зрения. Авторы [37, 38] показали, что ионно-жидкостные системы с полистирольной подложкой служат эффективными катализаторами реакции нуклеофильного фторирования с получением соответствующих фторированных продуктов (рис. 3).

Установлено, что системы с длинными алкильными заместителями обладают высокой каталитической активностью вследствие большего расстояния между молекулой полистирола и ионной жидкостью.

Ионно-жидкостные системы, разработанные с использованием полистирола как основы и содержащие в качестве противоиона

$\text{BF}_4$ , показали лучшую катализическую активность по сравнению с системами, содержащими другие противоионы. Такие ионно-жидкостные катализитические системы на полимерной подложке можно использовать многократно без снижения их активности и регенерировать при необходимости. К преимуществам таких катализитических систем также относится легкость очистки продуктов реакции по сравнению с использованием самих ионных жидкостей в качестве катализатора.

Авторы [39, 40] разработали новый материал, так называемую наножидкость, или супрамолекулярную жидкость. Она представляет собой смесь наночастиц неорганических, органических или гибридных материалов, поверхность которых функционализирована низкомолекулярным или олигомерным продуктом. При этом в некотором диапазоне температур эти системы жидкие без добавления какого-либо растворителя. Показано, что органические соли, полученные функционализацией поверхности наночастицы, напоминают ионно-жидкостные органические соли. Эти составы представляют собой супрамолекулярные ионные жидкости с различными типами основной композиции. Такие дополненные ионные жидкости применяются для производства прозрачных лаков [41, 42].

В последние годы при получении термостабильных электролитов применяются ионные гели на основе ионных жидкостей, которые, как правило, термически стабильны и характеризуются высокой ионной проводимостью. Ионные гели получают либо полимеризацией различных мономеров в присутствии ионных жидкостей, либо простым смешиванием обычного полимера и ионной жидкости. При этом для различных смесей, как отмечалось выше, важна совместимость ионной жидкости с полимером. Однако, несмотря на легкость приготовления таких составов, тер-

мостабильность ионных гелей на их основе ограничивается низкой термостабильностью компонентов полимеров. Учитывая тот факт, что температура разложения ионных жидкостей может превышать 400 °C [43], методом их полимеризации синтезированы термостабильные полимеры, такие как поликатионы [44], полиионы [45], сополимеры [46], а также поли(цвиттер-ионы) [47] с относительно высокой ионной проводимостью. Необходимо отметить, что за счет уменьшения количества подвижных ионов ионная проводимость полимеров на основе ионно-жидкостных мономеров значительно снижается. Эта проблема решается полимеризацией ионно-жидкостных мономеров, содержащих гибкую цепочку между полимеризуемой группой и имидазолий-катионом [48, 49]. В результате термостабильность повышается до 390 °C.

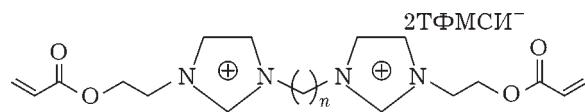
Мономеры с ионно-жидкостными фрагментами, в частности 1,4-бис-(3-[2-(акрилоилокси)этил]-имидаэзолий-1-ил)бутан-бис[бис(трифторметилсульфонил)имид] и 1,6-бис[3-(2-(акрилоилокси)-этил)имидаэзолий-1-ил]гексан-бис(трифторметилсульфонил)-имид синтезированы взаимодействием 1,4-бис(имидаэзолий-1-ил)бутана с бромэтанолом или хлорметилстиролом соответственно при температуре 50 °C [50].

Аналогичным путем синтезированы и ионно-жидкостные мономеры, в частности 1,4-бис-[3-(ванилбензил)-имидаэзолий-1-ил]бутан-бис-[бис(трифторметилсульфонил)имид], смесь изомеров ( $C_2-C_4$ ), 1-[2-(акрилоилокси)этил]-3-этилимидаэзолий-бис(трифторметилсульфонил)-имид и 1-этил-3-метилимидаэзолий-бис-(трифторметилсульфонил)имид [50, 51]. В результате проведенных исследований установлены условия получения прозрачных пленок с высокой ионной проводимостью и очень высокой термической стабильностью на основе полимеров, синтезированных полимеризацией указанных ионно-жидкостных мономеров. Потеря массы этих полимеров начинается при температурах выше 400 °C, а 10 % потеря массы наблюдается при 405–429 °C.

Авторы [2, 52] изучали зависимость ионной проводимости от структуры полимеров на основе ионно-жидкостных мономеров, в частности ионно-жидкостного мономера на основе (мет)-акрилоил- и *N*-ванилимидаэзолия. Они обнаружили, что сами ионно-жидкостные мономеры характеризуются более высокой ионной прово-

димостью, нежели полимеры на их основе. Это связано как со значительным ростом температуры стеклования, так и со снижением количества подвижных ионов в результате ковалентного связывания при полимеризации.

В работах [2, 45] показано, что на ионную проводимость полимеров на основе ионно-жидкостного мономера влияют их структурные параметры, природа катионов и анионов, длина цепочки между полимеризующейся группой и катионом (для метакрилоильных ионно-жидкостных мономеров), длина алкильной цепочки на имидазольном кольце (для *N*-ванилимидаэзолильных ионно-жидкостных мономеров). Так, в полимере, полученном полимеризацией полиэтиленоксида макромономера, содержащего на двух концах цепи *N*-этилимидаэзолильный катион и метакрилоильный фрагмент, с увеличением длины поли(этиленоксид)ной цепочки ионная проводимость возрастает. Максимальная ионная проводимость наблюдается для полимеров, содержащих анион-бис(трифторметилсульфонил)-имид (ТФМСИ), так как его большие размеры способствуют значительному снижению температуры стеклования полимера.



По сравнению с модификацией анионов модификация структуры катионов незначительно влияет на ионную проводимость полимера.

Полимеры на основе имидазолиевых ионно-жидкостных мономеров нашли применение в качестве диспергаторов для стабилизации наноматериалов в водном и органическом растворах, особенно углеродных нанотрубок [53]. В работе [54] для стабилизации в водных растворах таких наноматериалов, как золото и серебро, использовали поли(1-ванил-3-этилимидаэзолий бромид).

В работе [55] показана возможность применения многоячеистых нанотрубок, поверхностью функционализированных полимерами на основе ионно-жидкостных мономеров в качестве носителя катализатора металлических наночастиц, которые применяются в тонких элементах. С этой целью соответствующие полимеры синтезировали свободнорадикальной полимеризацией 1-ванил-3-этил-

имидаэолия тетрабората в присутствии многоячеистых нанотрубок. Это позволило получить равномерную, тонкую и плотную пленку на поверхности указанных нанотрубок и обеспечить большое количество функциональных групп для дальнейшего роста наночастиц металла (Pt/Ru и Pt).

Систематизация ионных жидкостей в нано- и мезомасштабе интересна не только в плане фундаментального исследования: она расширяет спектр применения полимеров на основе ионных жидкостей вnanoэлектронике, нанолитографии, оптоэлектронике, нанофотонике и т. д. Изменение структуры ионно-жидкостного мономера способствует образованию различных жидкокристаллических фаз, ориентированных перпендикулярно или параллельно поверхности полимерной пленки. Для получения хорошо упорядоченных полимеров на основе ионно-жидкостных мономеров обычно проводят фотополимеризацию [56–59].

Авторы работы [60] установили, что, изменяя состав ионно-жидкостных мономеров и содержание воды, можно контролировать размеры и морфологию нано- и мезоструктур. В частности, полимеризацией 1-децил-3-винилимидазолия в присутствии 15 % воды под действием УФ-облучения синтезирован прочный, самонесущий гель с гексагональной перфорированной слоистой структурой, которую использовали в качестве мягкого шаблона для зарождения и роста металлических и полупроводниковых наночастиц [61].

Полимеризацией 1-(8-(акрилоилокси)октил)-3-метилимидазолий хлорида, содержащего 22 % воды, получен гель, способный к набуханию в воде. Его объем в 200 раз превосходит первоначальный, а слоистая структура сохраняется [62].

Как отмечалось ранее, полимеры на основе ионно-жидкостных мономеров перспективны в качестве сорбентов CO<sub>2</sub> благодаря их высокой поглощающей способности.

О сорбционных способностях полимеров на основе имидазолиевых ионно-жидкостных мономеров – [1-(4-винилбензил)-3-бутилимидазолий тетрафторбората или гексафторфосфата – впервые сообщается в работе [29]. Позже ее авторы установили, что полимеры на основе тетраалкиламмониевых ионно-жидкостных мономеров, таких как поли[*n*-винил-

бензилtrimетиламмоний тетрафторборат и поли[2-(метакрилоилокси)-этил]trimетиламмоний тетрафторборат, проявляют более выраженные сорбционные свойства по сравнению с полимерами на основе имидазолиевых ионных жидкостей [63].

По степени поглощения CO<sub>2</sub> поливинилбензилtrimетиламмоний тетрафторборат [ПВБТМА][BF<sub>4</sub>] существенно превосходит [ВБТМА][BF<sub>4</sub>], что указывает на катионный тип воздействия на CO<sub>2</sub> полимера на основе ионно-жидкостного мономера [64, 65]. Эти полимеры успешно используются в качестве мембран для разделения газов, в частности для выделения CO<sub>2</sub> [65].

В работе [2] впервые показана эффективность применения полимеров, синтезированных методом радикальной полимеризации с переносом атома ионно-жидкостных мономеров, в частности 1-(4-винилбензил)-3-бутилимидазолий тетрафторбората [ВББИ][BF<sub>4</sub>] и 2-(1-бутилимидазолий-3-ил)-этилметакрилат тетрафторбората [БИЭМ][BF<sub>4</sub>], и имеющих определенную структуру, молекулярную массу и низкую полидисперсность, в качестве адсорбера для поглощения CO<sub>2</sub>. Поглощение CO<sub>2</sub> синтезированными полимерами изучено при комнатной температуре. Сравнительный анализ его величины и емкости поглощения CO<sub>2</sub> ионной жидкостью [ВМИМ][BF<sub>4</sub>], которая равна 0.256 мас. % (1.30 моль) при давлении 592.3 мм рт. ст. и температуре 22 °C, показал, что в тех же условиях емкость поглощения CO<sub>2</sub> полимерным сорбентом на основе [ВББИ][BF<sub>4</sub>] составляет 0.305 мас. % (2.22 моль). Для полимерного сорбента на основе [БИЭМ][BF<sub>4</sub>] она равна 0.241 % (1.77 моль), что на 71 мол. % больше, чем для [ВББИ][BF<sub>4</sub>], и на 36.2 мол. % по сравнению с [БИЭМ][BF<sub>4</sub>].

Авторы [64] показали, что увеличение длины *N*-алкильного заместителя на имидазолиевом катионе несколько улучшает сорбционные свойства, в частности проницаемость CO<sub>2</sub>. Показано, что трехмерные полимеры, полученные фотополимеризацией ионно-жидкостных мономеров, благодаря высокой плотности сшивки проявляют относительно низкие сорбционные свойства по сравнению с другими типами полимеров на основе этих мономеров [66].

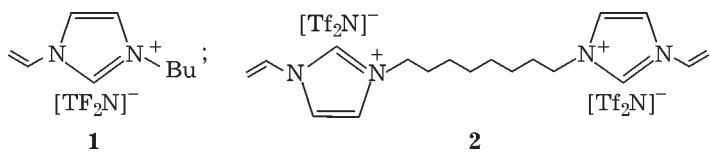


Схема 2.

Полимеры на основе ионно-жидкостных мономеров также нашли применение в качестве покрытий для полупроводников [67], высокоэффективного катализатора [37], в твердофазной экстракции и хроматографии [68–71] для получения оптических [72, 73] и плазменных [62] материалов.

Полимерные гели, синтезированные на основе ионно-жидкостных мономеров, в частности 1-бутил-3-винylimидазолий бис-(трифторметилсульфонил)имида ([БВИ] $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ ) **1** и бифункционального 1,8-ди(ванилнимидазолий)октан-бис[(трифторметил)сульфонил]амида ( $[\text{C}_8(\text{ВИ})_2]\text{[Tf}_2\text{N]}_2$ ) **2**, который играет роль сшивающего агента, нашли применение в качестве насадки каталитических систем [74, 75] (схема 2). Авторами показано, что сусpenзионной полимеризацией смеси мономеров, состоящей из 0.053 моль [БВИ] $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$  и 0.004 моль  $[\text{C}_8(\text{ВИ})_2]\text{[Tf}_2\text{N]}_2$ , инициированной 2,2'-азо-бис(2-метилпропионитрилом), синтезирован сополимер в виде белого бисера, способный обратимо набухать (рис. 4, б).

Такие полимерные гели легко подвергаются ионному обмену. Например, обмен аниона  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$  на  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  осуществлен пропусканием через полученный шарикообразный полимер раствора 1-децил-3-метилимидазолий тетрахлор cobальта  $[\text{C}_{10}\text{-mim}]\text{[CoCl}_4]$ . Изменение количества сшивающего агента и условий реакции позволяет получить бисер с различной морфологией, что открывает большие перспективы для их применения в катализе, при получении ионообменных смол различного назначения и в процессах экстракционного разделения.

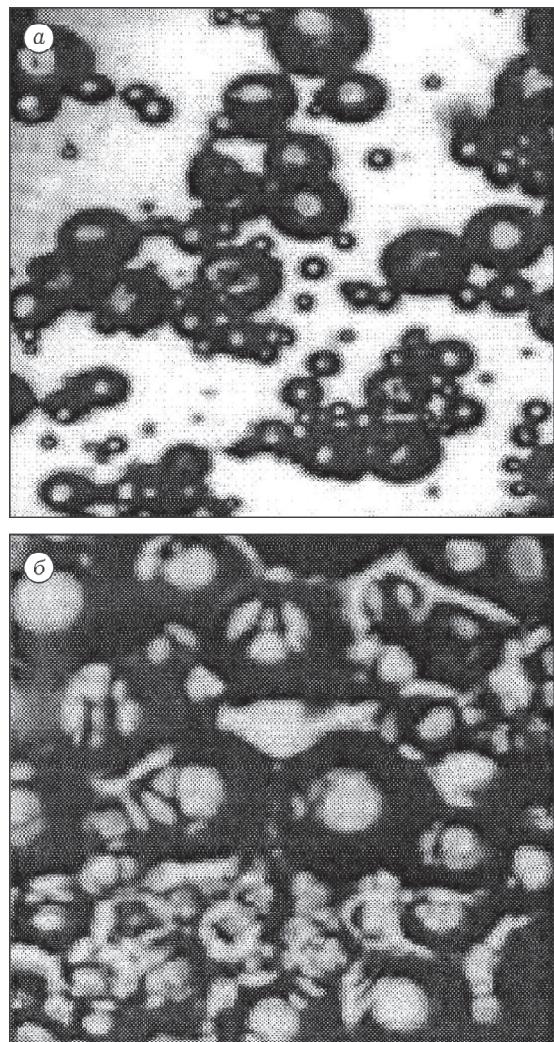


Рис. 4. Бисеробразные полимеры на основе ионных жидкостей до (а) и после (б) набухания в ацетоне.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, ионные жидкости и полимеры на их основе, благодаря разнообразию присущих им комплексу эксплуатационных свойств, перспективны для применения в различных областях химической промышленности.

Представленный обзор не претендует на полноту информации, однако свидетельствует о прогрессе в области применения полимеров на основе ионно-жидкостных мономеров различного состава и структуры.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Тарасова Н. П., Сметанников Ю. В., Занин А. А. // Усп. химии. 2010. Т. 79 (6). С. 516–530.
- 2 Ohno H. // Macromol. Symp. 2007. Vol. 249–250, No. 1. P. 551.
- 3 Green O., Grubjesic S., Lee S., Firestone M. A. // Polym. Rev. 2009. Vol. 49, No. 4. P. 339.
- 4 Азизов А. Г., Асадов З. Г., Ахмедова Г. А. Ионные жидкости и их применение. Баку: Элм, 2010. С. 578.
- 5 Carlin R. T., De Long H. C., Fuller J., Trulove P. C. // J. Electrochem. Soc. 1994. Vol. 141. P. 5073.
- 6 Welton T. // Chem. Rev. 1999. Vol. 99. P. 2071.
- 7 Plechkova N. V., Seddon K. R. // Chem. Soc. Rev. 2008. Vol. 37. P. 123–150.
- 8 Roosen C., Müller P., Greiner L. // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2008. Vol. 81. P. 607–614.
- 9 Kubisa P. // Prog. Polym. Sci. 2004. Vol. 29. P. 3–12.
- 10 Risks-Laskoski H. L., Snow A. W. // J. Am. Chem. Soc. 2006. Vol. 128. P. 12402–12403.
- 11 Wasserscheid P., Welton T. Weinheim: Wiley-VCH, 2007.
- 12 Thomas B. H., Shafer G., Ma J. J., Tu M.-H., DesMarteaum D. D. // J. Fluor. Chem. 2004. Vol. 125, No. 8. P. 1231.
- 13 Wu B. H., Hu D., Kuang Y. L., Liu B., Zhang X. H., Chen J. H. // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. Vol. 48, No. 26. P. 4751.
- 14 Zhao J., Shen X., Yan F., Qiu L., Lee S., Sun B. // J. Mater. Chem. 2011. Vol. 21. P. 7326.
- 15 Appetecchi G. B., Kim G. T., Montanino M., Carewska M., Marcilla R., Mecerreyes D., de Meatza I. // J. Power Sources. 2010. Vol. 195, No. 11. P. 3668.
- 16 Mecerreyes D. // Prog. Polym. Sci. 2011. Vol. 36, No. 12. P. 1629.
- 17 Yuan J., Antonietti M. // Polymer. 2011. Vol. 52, No. 7. P. 1469.
- 18 Шаплов А. С., Понкратов Д. О., Власов П. С., Лозинская Е. И., Комарова Л. И., Мальшикина И. А., Vidal F., Nguyen G. T. M., Armand M., Wandrey C., Выгодский Я. С. // Высокомолекуляр. соед. Сер. Б. 2013. Т. 55, № 3. С. 336–353.
- 19 Lewandowski A., Swiderska-Mocek A. // J. Power Sources. 2009. Vol. 194, No. 2. P. 601.
- 20 Galinski M., Lewandowski A., Stepnak I. // Electrochim. Acta. 2006. Vol. 51, No. 26. P. 5567.
- 21 Watanabe M., Yamada S., Ogata N. // Electrochim. Acta. 1995. Vol. 40. P. 2285.
- 22 Fuller J., Breda A. C., Carlin R. T. // J. Electrochem. Soc. 1997. Vol. 144, No. 4. P. 67–70.
- 23 Susan M. A. B. H., Kaneko T., Noda A., Watanabe M. // J. Am. Chem. Soc. 2005. Vol. 127. P. 4976–4983.
- 24 Hanabusa K., Fukui H., Suzuki M., Shirai H. // Langmuir. 2005. Vol. 21, No. 23. P. 10383–10390.
- 25 Nakajima H., Ohno H. // Polymer. 2005. Vol. 46. P. 11499–11504.
- 26 Yu S., Yan F., Zhang X., You Y., Wu P., Lu Y., Xu Q., Xia X., Ma G. // Macromolecules. 2008. Vol. 41. P. 3389–3392.
- 27 Tiyapiboonchaiya C., MacFarlane D. R., Sun J., Forsyth M. // Polymer. 2004. Vol. 45, No. 5. P. 1447–1453.
- 28 Li Z., Liu H., Liu Y., He P., Li P. // J. Phys. Chem. B. 2004. Vol. 108, No. 45. P. 17512–17518.
- 29 Tang J., Radosz M., Shen Y. // Macromolecules. 2008. Vol. 2, No. 41. P. 493–496.
- 30 Hong G., England D., Yan F., Texter J. // 2nd IEEE Int. Nanoelectronics Conf. (INEC). 2008. P. 863–868.
- 31 Snedden P., Cooper Al., Scott K., Winterton N. // Macromolecules. 2003. Vol. 36. P. 4549–4556.
- 32 Zhu L., Huang C. Y., Patel Y. H., Wu J., Malhotra S. V. // Macromol. Rapid Commun. 2006. Vol. 27. P. 1306–1311.
- 33 Yan F., Texter J. // Chem. Commun. 2006. Vol. 46. P. 2696–2699.
- 34 Vijayakrishna K., Jewrajka S. K., Ruiz A., Marcilla R., Pomposo J. A., Mecerreyes D. // Macromol. 2008. Vol. 41. P. 6299–6308.
- 35 Yan F., Texter J. // Angew Chem. Int. Ed. 2007. Vol. 46. P. 2440–2443.
- 36 Yuan J., Giordano C., Antonietti M. // Chem. Mater. 2010. Vol. 22, Issue 17. P. 5003–5012.
- 37 Kim D. W., Chi D. Y. // Angew Chem. Int. Ed. 2004. Vol. 43. P. 483–485.
- 38 Kim D. W., Hong D. J., Jang K. S., Chi D. Y. // Adv. Synth. Catal. 2006. Vol. 348. P. 1719–1727.
- 39 Bourlinos A. B., Herrera R., Chalkias N., Jiang D. D., Zhang Q., Archer L. A. // Adv. Funct. Mater. 2005. Vol. 17. P. 234–237.
- 40 Bourlinos A. B., Chowdhury S. R., Herrera R., Jiang D. D., Zhang Q., Archer L. A., Giannelis E. P. // Adv. Funct. Mater. 2005. Vol. 15. P. 1285–1290.
- 41 Liu D. P., Li G. D., Su Y., Chen J. S. // Angew Chem. Int. Ed. 2006. Vol. 45. P. 7370–7373.
- 42 Bourlinos A. B., Stassinopoulos A., Anglos D., Herrera R., Anastasiadis S. H., Giannelis E. P. // Small. 2006. Vol. 2. P. 513–516.
- 43 Baranyai K. J., Deacon G. B., MacFarlane D. R., Pringle J. M., Scott J. L. // J. Chem. 2004. Vol. 57. P. 145–148.
- 44 Hirao M., Ito K., Ohno H. // Electrochim. Acta. 2000. Vol. 45. P. 1291–1296.
- 45 Ohno H., Ito K. // Chem. Lett. 1998. Vol. 8. P. 751.
- 46 Yoshizawa M., Ogihara W., Ohno H. // Polym. Adv. Technol. 2002. Vol. 13. P. 589–594.
- 47 Yoshizawa M., Hirao M., Ito-Akita K., Ohno H. // J. Mater. Chem. 2001. Vol. 11. P. 1057–1062.
- 48 Washiro S., Yoshizawa M., Nakajima H., Ohno H. // Polymer. 2004. Vol. 45. P. 1577–1582.
- 49 Yoshizawa M., Ohno H. // Electrochim. Acta. 2001. Vol. 14. P. 1723–1727.
- 50 Nakajima H., Ohno H. // Polymer. 2005. Vol. 46. P. 11499–11504.
- 51 Ito K., Nakai Y., Omori M., Ohno H. // Polym. Prep. Jpn. 1997. Vol. 46. P. 510.
- 52 Yoshizawa M., Ohno H. // Chem. Lett. 1999. Vol. 28. P. 889–890.
- 53 Bellayer S., Gilman J. W., Eidelman N., Bourbigot S., Flambard X., Fox D. M., De Long H. C., Trulove P. C. // Adv. Funct. Mater. 2005. No. 15. P. 910–916.
- 54 Marcilla R., Curri M. L., Cozzoli P. D., Martinez M. T., Loinaz I., Grande H., Pomposo J. A., Mecerreyes D. // Small. 2006. No. 5. P. 507–512.
- 55 Wu B., Hu D., Kuang Y., Liu B., Zhang X., Chen J. // Angew. Chem. Inter. Ed. 2009. Vol. 48. P. 4571–4574.
- 56 Hoshino K., Yoshino M., Mukai T., Kishimoto K., Ohno H., Kato T. // J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem. 2003. No. 41. P. 3486–3492.
- 57 Yoshio M., Kagata T., Hoshino K., Mukai T., Ohno H., Kato T. // J. Am. Chem. Soc. 2005. Vol. 128. P. 5570–5577.
- 58 Pal S. K., Kumar S. // Liquid Crystals. 2008. Vol. 35. P. 381–384.
- 59 Jaskewitsch O., Ritter H. // Macromol. Rapid. Commun. 2009. Vol. 30. P. 1154–1158.
- 60 Firestone M. A., Rickert P. G., Seifert S. N., Dietz M. L. // Inorgan. Chim. Acta. 2004. Vol. 357. P. 3991–3998.
- 61 Batra D., Seifert S., Varela L., Liu A., Firestone M. // Adv. Funct. Mater. 2007. Vol. 17. P. 1279–1287.

- 62 Batra D., Hay D. N. T., Firestone M. A. // Chem. Mater. 2007. Vol. 19. P. 4423–4431.
- 63 Bara J. E., Hatakeyama E. S., Lessmann S., Gabriel C. J., Noble R. D., Gin D. L. // J. Member. Sci. 2008. Vol. 316. P. 186–191.
- 64 Blasig A., Tang J., Hu X., Tan S. P., Shen Y., Radosz M. // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. Vol. 46. P. 5542–5547.
- 65 Bara J. E., Lessmann S., Gabriel C. J., Hatakeyama E. S., Noble R. D., Gin D. L. // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. Vol. 46. P. 5397–5404.
- 66 Bara J. E., Hatakeyama E. S., Gin D. L., Noble R. D. // Polym. Adv. Technol. 2008. Vol. 19. P. 1415–1420.
- 67 Nakashima T., Nanoguchi Y., Kawai T. // Polym. Adv. Technol. 2008. Vol. 19. P. 1401–1405.
- 68 Zhao F., Meng Y., Anderson J. L. // J. Chromatogr. A. 2008. Vol. 1208. P. 1–9.
- 69 Hsieh Y. M., Kuci C. H., Chou Y. K., Liu C. C., Leu K. L., Vang T. H., Wang M. Y., Ho W. Y. // Tetrahedron Lett. 2010. Vol. 51. P. 3666–3669.
- 70 Armstrong D. W., He L. F., Liu Y. S. // Anal. Chem. 2003. Vol. 71. P. 3873–3876.
- 71 Anderson J. L., Armstrong D. W. // Anal. Chem. 2003. Vol. 75. P. 4851–4858.
- 72 Xiao S., Lu X., Lu Q. // Macromol. 2007. Vol. 40. P. 7944–7950.
- 73 Pan X., Xiao S., Wang C., Cai P., Lu X., Lu O. // Opt. Commun. 2009. Vol. 287. P. 753–768.
- 74 Muldoon M. J., Gordon C. M. // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2004. Vol. 42, Issue 15. P. 3865–3869.
- 75 Marcilla R., Blarquez J. A., Rodriguez J., Pomposo J. A., Mecerreyres D. J. // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2004. Vol. 42. P. 208–212.