

P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

Od Redakcji

Tradycyjnie już, od kilkunastu lat podwójny zeszyt naszego czasopisma nr 7—8 w znacznej części poświęcony jest tematyce polimerowej prezentowanej podczas corocznych zjazdów PTChem. W niniejszym zeszycie 10 pierwszych artykułów dotyczy XLVIII Zjazdu PTChem, który odbył się w Poznaniu w dniach 19—22 kwietnia 2005 r. Redakcja serdecznie dziękuje profesorowi Andrzejowi Dudzie za cenną pomoc w przygotowaniu niniejszego zeszytu.

PRZEMYSŁAW KUBISA

Centrum Badań Molekularnych PAN
ul. Sienkiewicza 12, 90-363 Łódź
e-mail: pkubisa@bilbo.cbmm.lodz.pl

Perspektywy zastosowań cieczy jonowych w chemii polimerów

Streszczenie — Przedstawiono ogólną charakterystykę cieczy jonowych (czyli soli organicznych ciekłych w obszarze temperatury zbliżonej do temperatury pokojowej), w tym ich budowę, metody otrzymywania oraz niektóre specyficzne cechy. Szczególną uwagę zwrócono na właściwości przydatne w polireakcjach prowadzących do powstawania polimerów (nielotność w połączeniu z odpornością cieplną, polarność oraz zdolność do rozpuszczania układów katalizujących polimeryzację, w szczególności związków metaloorganicznych). Przeanalizowano perspektywy zastosowania cieczy jonowych w syntezie polimerów o ściśle określonej budowie w wyniku kontrolowanej polimeryzacji, a także jako elektrolity w procesach otrzymywania polimerów przewodzących.

Słowa kluczowe: ciecze jonowe, rozpuszczalniki, polimeryzacja kontrolowana, polimeryzacja łańcuchowa, polimeryzacja elektrochemiczna.

PERSPECTIVES OF IONIC LIQUIDS' APPLICATIONS IN POLYMER CHEMISTRY

Summary — The general characteristics of ionic liquids, *i.e.* organic salts that are liquid in the temperature range close to ambient temperature, has been presented, including the structure, preparation methods (Scheme A) and some of their specific properties. Special attention has been paid to the properties useful in polyreactions leading to the polymers' formation (they are non-volatile, thermally stable, polar and able to solubilize the catalytic systems for polymerization, especially organometallic ones). The perspectives of ionic liquids' applications in the syntheses of polymer with well-defined structure, formed as a result of controlled polymerization, as well as electrolytes in the processes of preparation of conductive polymers (Scheme B—E) were analyzed.

Key words: ionic liquids, solvents, controlled polymerization, radical polymerization, electrochemical polymerization.

W miarę wzrostu społecznej świadomości ekologicznej coraz pilniejsza staje się potrzeba znalezienia takich sposobów prowadzenia procesów chemicznych, które minimalizowałyby towarzyszące im zagrożenia związane z zanieczyszczeniem środowiska. Tylko w niektórych przypadkach można poddawać reakcji substraty w warunkach bezrozpuszczalnikowych, w większości bowiem procesów stosuje się rozpuszczalniki; ich rolą jest homogenizacja mieszaniny reakcyjnej, umożliwienie łatwiejszego opanowania efektu cieplnego reakcji lub, niekiedy, ukierunkowanie przebiegu reakcji na powstawanie pożądaných produktów.

Wymagania dotyczące ochrony środowiska, sformułowane zgodnie z koncepcją „zielonej chemii” [1], powodują konieczność zastępowania powszechnie dotychczas stosowanych lotnych rozpuszczalników organicznych (VOC — *volatile organic compounds*) takimi, które nie stanowią zagrożenia dla środowiska [2].

Rozpuszczalnikiem niezanieczyszczającym otoczenia jest woda, ale niewielka tylko liczba substancji organicznych rozpuszczalnych w wodzie znacznie ogranicza jej zastosowanie. Jednak nawet wówczas, gdy substraty nie rozpuszczają się w wodzie może być ona stosowana jako faza ciekła, w której zawieszono są reagenty; przykładem jest tu polimeryzacja emulsyjna lub suspensyjna. Warto jednak pamiętać, że woda nie jest chemicznie obojętna i nie wszystkie reakcje chemiczne przebiegają w jej obecności, nie jest więc rozpuszczalnikiem uniwersalnym.

Wiele nadziei wiązano z zastosowaniem w roli rozpuszczalnika ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym. Występuje on w dużych ilościach w przyrodzie, jest więc łatwo dostępny i — w ilości, w jakiej mógłby być stosowany w chemii — nieszkodliwy dla środowiska. Dytlenek węgla w stanie nadkrytycznym nie jest jednak, podobnie jak woda, dobrym rozpuszczalnikiem wielu substancji organicznych. Aby rozpuścić w nim reagenty, często należy stosować specyficzne, kosztowne środki powierzchniowo czynne (na ogół fluoropochodne), a ponadto ograniczeniem jest stosunkowo wysoki koszt koniecznej tu ciśnieniowej aparatury.

CIECZE JONOWE — CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA

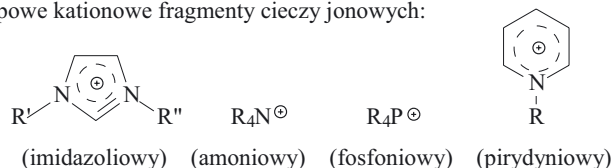
W ostatniej dekadzie XX w. chemicy zainteresowali się grupą substancji, które potencjalnie mogą być rozpuszczalnikami bardziej uniwersalnymi, nie stanowiąc przy tym zagrożenia dla środowiska. Grupę tę stanowią ciecze jonowe [3, 4].

Nazwa ta obejmuje sole organiczne, ciekłe w temperaturze zbliżonej do temperatury pokojowej. Już w latach 50. XX wieku w USA zainicjowano programy badawcze nad wykorzystaniem znanych ciekłych soli organicznych jako elektrolitów [4]. Pierwsze stosowane w tym charakterze ciecze jonowe były solami pirydyniowymi z anionem AlCl_4^- . Hydrolityczna nietrwałość anionu powodowała niedogodność w stosowaniu, w związku z tym za-

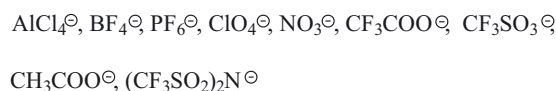
interesowanie tą grupą związków chemicznych było niewielkie — do początku lat 90. w literaturze pojawiało się rocznie zaledwie po kilka publikacji poświęconych różnym aspektom wykorzystania cieczy jonowych.

Sytuacja ta uległa zmianie, gdy opracowano dogodne metody syntezy chemicznie obojętnych i termicznie trwałych cieczy jonowych, w których fragmenty kationowe stanowiły jony pirydyniowe lub imidazoliowe, a fragmenty anionowe — jony takie jak PF_6^- , BF_4^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ i wiele innych. Budowę i przykłady syntez typowych cieczy jonowych przedstawia schemat A.

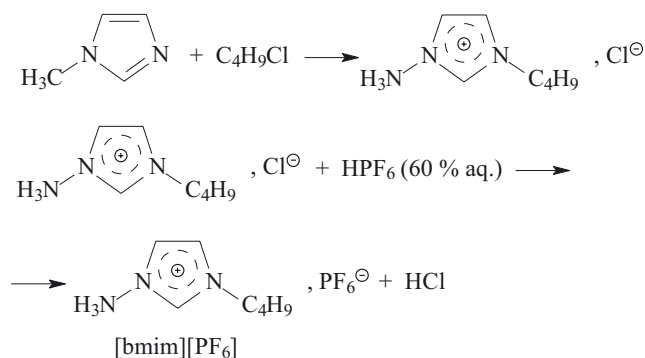
typowe kationowe fragmenty cieczy jonowych:



typowe anionowe fragmenty cieczy jonowych:



Synteza typowej cieczy jonowej: sześćciofluorofosforanu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego [bmim]



Schemat A

Stwierdzenie, że istnieje bardzo duża grupa chemicznie obojętnych, stosunkowo łatwo dostępnych soli organicznych, które w temperaturze zbliżonej do temperatury pokojowej są cieciami i mają szereg właściwości odróżniających je od typowych stosowanych dotychczas rozpuszczalników, spowodowało gwałtowny wzrost zainteresowania cieciami jonowymi.

Najbardziej interesującą cechą cieczy jonowych jest to, że w stanie ciekłym są, praktycznie biorąc, nietlotne (prężność pary wynikająca z budowy jonowej jest bliska zeru). Z tego względu są to więc rozpuszczalniki przyjazne dla środowiska („*green solvents*”). Ponadto ciecze jonowe charakteryzują się wieloma innymi interesującymi właściwościami, mianowicie:

— właściwy dobór składników kationowego i anionowego powoduje ich obojętność chemiczną i trwałość

termiczną (większość z nich ulega rozkładowi dopiero w temperaturze przekraczającej 300—350 °C — zależnie od budowy);

— są silnie polarne (ich polarność jest zbliżona do polarności niższych alkoholi, a więc jest znacznie większa niż typowych polarnych rozpuszczalników organicznych);

— rozpuszczają wiele substancji organicznych i, co ważniejsze, są również dobrymi rozpuszczalnikami licznych substancji nieorganicznych oraz metaloorganicznych (np. katalizatorów);

— mają charakter elektrolitów.

Przytoczone właściwości cieczy jonowych, zwłaszcza ich nietotność, sprawiają, że mogą one być szeroko wykorzystywane jako rozpuszczalniki w syntezie organicznej [5]. Reakcje związków małowymiarowych w warunkach, gdy substraty i produkty są lotne, można dzięki temu prowadzić w bardzo dogodny sposób, mianowicie rozpuszcza się katalizator w cieczy jonowej, następnie wprowadza się do niej substraty, a po zakończeniu reakcji oddestylowuje produkty. Roztwór katalizatora w cieczy jonowej może być wykorzystany bez regeneracji w kolejnym cyklu reakcyjnym odgrywając w ten sposób rolę ciekłego reaktora [6].

Taka procedura nie może być jednak zastosowana w syntezie produktów nietotnych, jakimi są związki wielkocząsteczkowe. Ciecze jonowe budzą mimo to coraz większe zainteresowanie chemików zajmujących się syntezą polimerów ze względu na swoje inne cechy — w ostatnich latach opublikowano kilka wyczerpujących przeglądów dotyczących ich zastosowania jako rozpuszczalników w procesach polimeryzacji (bądź jako składników układów polimerowych) [7—11].

Celem niniejszego artykułu jest raczej próba oceny charakterystycznych właściwości cieczy jonowych z punktu widzenia ich potencjalnego wykorzystania w chemii polimerów, a nie pełne omówienie stanu wiedzy w tej dziedzinie.

SPECYFICZNE WŁAŚCIWOŚCI CIECZY JONOWYCH

Nietotność i odporność cieplna

Przydatną w chemii polimerów wydaje się nietotność cieczy jonowych w połączeniu z dużą odpornością cieplną. Wiele bowiem procesów poliaddycji bądź polikondensacji prowadzi się w stosunkowo wysokiej temperaturze, przy czym — w przypadku polikondensacji — jest konieczne oddestylowywanie lotnego produktu ubocznego (wody, alkoholu, itp.). Tak więc ciecze jonowe mogłyby tu być dogodnymi rozpuszczalnikami. Dotychczas jednak zainteresowanie stosowaniem cieczy jonowych w procesach poliaddycji i polikondensacji jest bardzo ograniczone. Używano ich w charakterze rozpuszczalników w syntezie poliimidów i poliamidów [12, 13]; porównanie wyników procesów prowadzonych w taki sposób i w układach konwencjonalnych wskazuje

na korzyści stosowania cieczy jonowej (np. otrzymuje się produkty o większych ciężarach cząsteczkowych) [14]. Wciąż jednak brak dotychczas doniesień literaturowych dotyczących zastosowania cieczy jonowych w klasycznych procesach polikondensacji, a obecne (bardzo wczesne) stadium badań nie pozwala na wiarygodną ocenę perspektyw zastosowania cieczy jonowych jako rozpuszczalników we wspomnianych procesach bądź polikondensacji, bądź też poliaddycji.

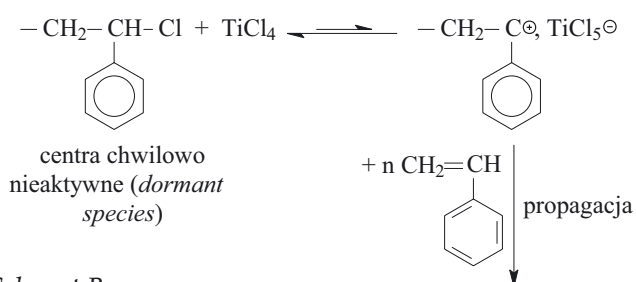
Polarność

Polarność środowiska ma decydujący wpływ na przebieg reakcji biegnących wg mechanizmu jonowego, można by było więc oczekiwać, że zastosowanie cieczy jonowych w procesach polimeryzacji jonowej powinno budzić żywe zainteresowanie. Dotychczas jednak, w literaturze można znaleźć tylko pojedyncze publikacje na ten temat; jedynie literatura patentowa podaje kilka przykładów zastosowania cieczy jonowych z anionem AlCl_4^- jako rozpuszczalników i jednocześnie inicjatorów kationowej polimeryzacji olefin [4].

Ostatnio [15] wykazano, że kationowa polimeryzacja styrenu wobec stosunkowo słabego kwasu borowo-szczawiowego prowadzona w roztworze cieczy jonowej przebiega do niemal całkowitego przereagowania (~95 %), podczas gdy zastosowanie w takich samych pozostałych warunkach organicznego rozpuszczalnika (np. CH_2Cl_2) pozwala na osiągnięcie jedynie ograniczonej wydajności (~15 %). Omawiana polimeryzacja charakteryzowała się pewnymi cechami polimeryzacji żywej, mianowicie: rozkład ciężarów cząsteczkowych nie był szeroki ($1,3 < M_w/M_n < 1,5$), a po dodaniu kolejnej porcji monomeru proces polimeryzacji przebiegał nadal.

Można by było przypuszczać, że wpływ cieczy jonowych powinien się przejawiać zwłaszcza w tych procesach, w których następuje odwracalna dezaktywacja aktywnych centrów. W takich przypadkach jonowe aktywne centra znajdują się w równowadze z kowalencyjnymi, przejściowo nieaktywnymi („uśpionymi” — „*dormant*”) centrami i aktywacja wymaga jonizacji kowalencyjnego połączenia. Przykład kontrolowanej polimeryzacji styrenu badanej przez Kennedy’ego i wsp. [16] przedstawia schemat B.

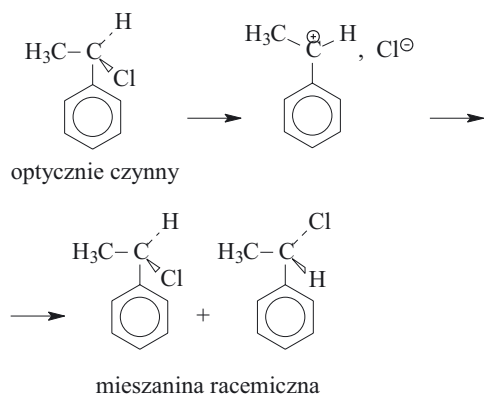
W naszym zespole badaliśmy [17] kationową polimeryzację styrenu w warunkach analogicznych do opracowanych przez Kennedy’ego. Zrealizowanie w tym ukła-



Schemat B

dzie procesu kontrolowanej polimeryzacji wymaga stosowania znacznego (~10-krotnego w stosunku do inicjatora) nadmiaru kokatalizatora (typowo TiCl_4 lub BCl_3) i prowadzenia polimeryzacji w niskiej temperaturze (< -30°C). Okazało się, że w cieczy jonowej polimeryzacja biegnie do, praktycznie biorąc, całkowitego przereagowania nawet w nieobecności kokatalizatora, choć wymaga się wtedy stosowania stosunkowo wysokiej temperatury (90°C).

Aby stwierdzić, czy w tych warunkach inicjator (chlorek 1-fenyletylu będący jednocześnie modelem chwilowo nieaktywnego centrum) rzeczywiście może ulegać jonizacji w nieobecności kokatalizatora, badaliśmy szybkość racemizacji roztworów optycznie czynnego (S)-(-)-chloru 1-fenyletylu w cieczach jonowych i rozpuszczalnikach organicznych (racemizacja wymaga bowiem jonizacji wiązania C-Cl, por. schemat C).



Schemat C

Odnotowaliśmy, że w temp. 90°C roztwór optycznie czynnego chloru w cieczy jonowej ulegał stosunkowo szybkiej racemizacji (czas połowicznej przemiany wynosił ok. 10 min), w niższej temperaturze (60°C) racemizacja przebiegała wolniej (czas połowicznej przemiany ok. 300 min), a w temperaturze pokojowej nie zaobserwowaliśmy racemizacji nawet w ciągu 24 h. Jest to zgodne z obserwacją, że polimeryzacja styrenu w cieczy jonowej przebiega z dużą wydajnością w nieobecności katalizatora tylko w wyższej temperaturze (90°C) [18].

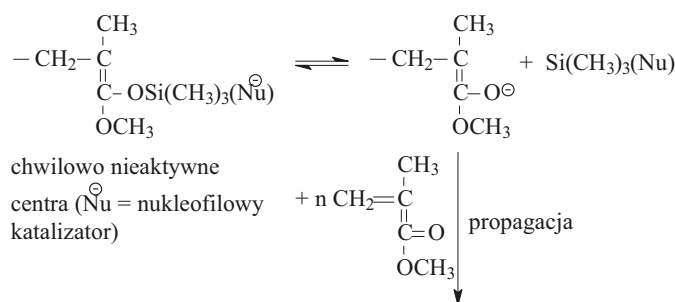
Polimeryzacja styrenu wobec chloru 1-fenyletylu nie jest jednak procesem kontrolowanym — rozkład ciężarów cząsteczkowych jest stosunkowo szeroki ($M_w/M_n \sim 1,8$). Analiza produktów polimeryzacji metodą spektroskopii mas MALDI ToF (*Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation — Time of Flight*) wskazuje na znaczny udział reakcji przeniesienia łańcucha [18]. Oznacza to, że cykl: aktywacja (jonizacja) \leftrightarrow dezaktywacja w nieobecności katalizatora nie przebiega na tyle efektywnie, aby można było uzyskać warunki polimeryzacji kontrolowanej (powszechnie stosowane określenie „polimeryzacja kontrolowana” nie jest dobrze zdefiniowane; w tym artykule jest ono stosowane w znaczeniu omówionym w publikacji [19]).

Wyniki uzyskane w obu układach (z zastosowaniem słabego kwasu lub kowalencyjnego chloru jako inicjatora) sugerują jednak, że duża polarność cieczy jonowych rzeczywiście ułatwia jonizację inicjatora i/lub kowalencyjnych centrów w nieobecności kokatalizatorów. O różnicy szybkości jonizacji w cieczach jonowych i w typowych rozpuszczalnikach organicznych świadczą wyniki pomiarów szybkości racemizacji optycznie czynnego chloru fenyletylu. Mianowicie, w temp. 90°C ulega on pełnej racemizacji w roztworze w cieczy jonowej w ciągu ok. 30 min, natomiast w roztworze w chlorobenzenie w tej temperaturze nie obserwuje się racemizacji nawet po 24 h (skręcalność optyczna pozostaje bez zmian) [17].

Wszystkie procesy tzw. polimeryzacji kontrolowanej (wg mechanizmu zarówno rodnikowego, jak i jonowego) polegają na wykorzystaniu zjawiska szybkiej, ale odwracalnej dezaktywacji aktywnych centrów. Ponieważ polimeryzacja kontrolowana umożliwia otrzymanie polimerów o zamierzonych ciężarach cząsteczkowych i niewielkiej poldispersyjności oraz polimerów o bardziej złożonych strukturach (np. kopolimerów blokowych lub gwiazdzystych), poszukiwanie nowych sposobów zrealizowania procesów polimeryzacji z odwracalną dezaktywacją aktywnych centrów jest aktualnie wyzwaniem dla chemii polimerów. Omówione, wciąż raczej wstępne wyniki dowodzą, że w cieczach jonowych, łatwiej niż w typowych rozpuszczalnikach organicznych, przebiega w polimeryzacji jonowej stadium aktywacji, co jest niezbędnym (choć niewystarczającym) warunkiem zrealizowania kontrolowanego przebiegu takiego procesu.

Wniosek ten potwierdzają badania procesu polimeryzacji metakrylanu metylu z przeniesieniem grupy (GTP — *Group Transfer Polymerization*). Przyjmuje się obecnie, że polimeryzacja z przeniesieniem grupy jest anionową polimeryzacją z odwracalną dezaktywacją aktywnych centrów (por. schemat D) [20].

W rozpuszczalnikach organicznych polimeryzacja wg mechanizmu GTP wymaga obecności katalizatora (typowo — sole amoniowe z anionem bromkowym), którego rolą jest aktywacja kowalencyjnego centrum. Okazało się natomiast, że w roztworze cieczy jonowej polimeryzacja metakrylanu metylu wg tego mechanizmu nie wymaga obecności katalizatora [21]. Tak więc



Schemat D

również i w tym przypadku wydaje się, że cieczce jonowe ułatwiają, w przeciwieństwie do rozpuszczalników organicznych, proces aktywacji do anionowego centrum.

Z dostępnych nielicznych informacji wynika, że cieczce jonowe stwarzają nadzieję na zrealizowanie nowych procesów kontrolowanej polimeryzacji jonowej, choć ograniczona wiedza na temat mechanizmów polimeryzacji w tego rodzaju cieczach nie pozwala na wyciąganie zbyt daleko idących wniosków.

Ciecze jonowe jako rozpuszczalniki substancji nieorganicznych i metaloorganicznych

Wiele procesów polimeryzacji wymaga obecności katalizatorów, którymi są często związki nieorganiczne lub metaloorganiczne, na ogół nierozpuszczalne lub słabo rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych. Mniej więcej w tym samym czasie, kiedy chemicy zainteresowali się cieczkami jonowymi, intensywnie rozwijały się badania dotyczące nowych procesów kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej, w tym zwłaszcza polimeryzacji z przeniesieniem atomu (ATRP — *Atom Transfer Radical Polymerization*) [22—24].

W polimeryzacji ATRP (por. schemat E) jako katalizatory stosuje się sole metali przejściowych (najczęściej CuBr lub CuCl); ich ograniczona rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych (nawet w obecności wielofunkcyjnych amin jako ligandów) stanowiła jednak pewną niedogodność. Nic więc dziwnego, że jednym z pierwszych zastosowań cieczy jonowych w chemii polimerów było ich użycie jako rozpuszczalników w procesach polimeryzacji wg mechanizmu ATRP. Ponieważ stosowane tam katalizatory dobrze rozpuszczają się w cieczkach jonowych, mieszaniny reakcyjne są homogeniczne (w przypadku niektórych polimerów, np. polistyrenu, niezbyt dobrze rozpuszczalnych w cieczkach jonowych, dotyczy to jedynie początkowego stadium procesu), a po zakończeniu polimeryzacji można, stosunkowo dogodnie i skutecznie, usunąć z polimeru pozostałości katalizatora, co nie zawsze jest łatwe w przypadku zastosowania rozpuszczalników organicznych [25, 26].

Badając polimeryzację rodnikową metakrylanów w cieczkach jonowych zaobserwowano także korzystne efekty kinetyczne. Okazało się, że stałe szybkości propa-

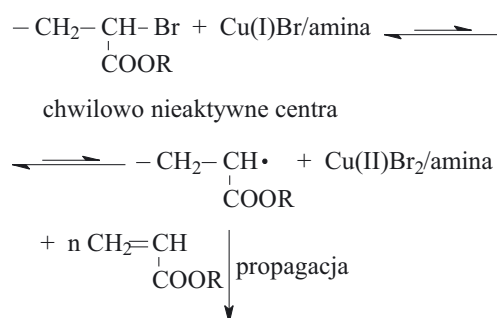
gacji k_p są kilkakrotnie większe, a stałe szybkości zakończenia k_t ponad dziesięciokrotnie mniejsze niż odpowiednie stałe w polimeryzacji w rozpuszczalnikach organicznych [27, 28]. Tak więc, stosunek k_p/k_t jest wyraźnie korzystniejszy w polimeryzacji w cieczkach jonowych. Oznacza to, że w polimeryzacji kontrolowanej, w której zachodzi reakcja odwracalnej dezaktywacji rodnikowych centrów, można w większym stopniu ograniczyć udział reakcji zakończenia (reakcja zakończenia występuje również w polimeryzacji kontrolowanej, choć jej udział w pewnym zakresie warunków może być niezauważalnie mały).

Potwierdziliśmy [29], że efekt ten korzystnie wpływa na możliwości syntezy blokowych kopolimerów akrylanów na drodze polimeryzacji sekwencyjnej. Na pierwszym etapie można ją prowadzić do osiągnięcia wysokiego stopnia przereagowania, co nie zawsze jest możliwe w analogicznych procesach ATRP prowadzonych w rozpuszczalnikach organicznych, ponieważ w warunkach dużej konwersji coraz wyraźniej uwidacznia się reakcja zakończenia [30].

Procesy kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej są obecnie bardzo intensywnie badane, ponieważ stwarzają nowe możliwości syntezy polimerów, zwłaszcza polimerów o bardziej złożonej budowie (np. kopolimerów blokowych, szczepionych lub polimerów gwiaździstych). W tych procesach, w których požądane jest otrzymanie materiałów zbudowanych z makrocząsteczek o ściśle określonej budowie, możliwość lepszej kontroli procesu może uzasadniać użycie niekonwencjonalnych rozpuszczalników, jakimi są wciąż cieczce jonowe. Takie ich zastosowanie w kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej nie ogranicza się wyłącznie do polimeryzacji wg mechanizmu ATRP lub odwrotnego ATRP (tj. z udziałem rodnikowego inicjatora i układu CuBr₂/amina jako katalizatora) [31], lecz obejmuje również polimeryzację wobec rodników nitroksylowych (*nitroxide mediated*) [32] oraz polimeryzację wg mechanizmu RAFT (*Radical Addition Fragmentation Transfer*) [33].

Ciecze jonowe jako elektrolity

W procesach elektrolitycznej polimeryzacji, stosowanej często do otrzymywania polimerów przewodzących (np. polipirolu lub politiofenu) rozpuszczalnik powinien być elektrolitem. Z reguły rozpuszcza się w takim przypadku nieorganiczne sole w rozpuszczalnikach organicznych. Ciecz jonowa w tego rodzaju procesie może być równocześnie rozpuszczalnikiem i elektrolitem. Wstępne wyniki wskazują, że elektrochemiczna polimeryzacja pirolu lub tiofenu w cieczkach jonowych prowadzi do polimerów przewodzących o dobrych właściwościach elektrochemicznych [34, 35]. Ze względu na znaczenie takiej grupy polimerów można oczekiwać, że właśnie w tej dziedzinie zastosowanie jako elektrolitów cieczy jonowych o wspomnianych korzystnych cechach może okazać się szczególnie interesujące.



Schemat E

PROGNOZY

W czerwcu 2005 roku, w Salzburgu, został zorganizowany pierwszy Międzynarodowy Kongres Cieczy Jonowych (1st International Congress on Ionic Liquids — COIL). W kongresie, wyjątkowo licznie jak na konferencję naukową, uczestniczyli pracownicy działów badawczych z przemysłu. Zainteresowanie tych ośrodków budzi głównie możliwość zastosowania cieczy jonowych w charakterze elektrolitów lub rozpuszczalników w szczególnych procesach ekstrakcji (np. ekstrakcji jonów metali szlachetnych lub pierwiastków radioaktywnych). To zainteresowanie stymuluje rozwój badań nad cieczami jonowymi, ale również nad metodami ich wytwarzania; wiele z nich jest już dostępnych na rynku handlowym, choć są one wciąż stosunkowo drogie (jako odczynniki wytwarzane i sprzedawane w małej skali) [36]. Nawet jednak w przypadku podjęcia produkcji na większą skalę i obniżenia w związku z tym ceny, ciecze jonowe nie będą konkurencyjne cenowo wobec typowych rozpuszczalników organicznych. Obecnie trudno zatem wyobrazić sobie szerokie i masowe stosowanie cieczy jonowych w chemii polimerów. Z drugiej jednak strony ich właściwości są na tyle różne od właściwości typowych rozpuszczalników organicznych, że zastosowanie omawianych tu cieczy znacznie poszerza zakres warunków, w których można badać procesy polimeryzacji, dzięki czemu może przyczynić się do lepszego zrozumienia takich procesów. Ciecze jonowe są również potencjalnymi komponentami materiałów polimerowych, np. jako plastyfikatory [37] lub składniki stałych elektrolitów polimerowych [38, 39].

W bazie ICI Web of Science (od 1996) można znaleźć ponad 3000 publikacji dotyczących właściwości i zastosowania cieczy jonowych, jednak zaledwie nieco ponad 100 odnosi się do polimerów. Wciąż więc wiemy zbyt mało, aby realnie ocenić perspektywy zastosowania cieczy jonowych w chemii polimerów. Nawet jednak te wstępne wyniki wskazują, że ciecze takie mogą być przydatne w pewnych szczególnych procesach omówionych w niniejszym opracowaniu.

Nie można więc wykluczyć, że tytuł ostatnio opublikowanego artykułu: „From curiosities to commodities. Ionic liquids begin the transition” [36] okaże się, przynajmniej częściowo, uzasadniony również z punktu widzenia chemii polimerów.

Badania finansowane ze środków grantu KBN 4 T09A 14224.

LITERATURA

1. Kijeński J., Polaczek J.: *Polimery* 2004, **49**, 669.
2. Anastas P. T., Zimmerman J. B.: *Environ. Sci. Technol.* 2003, **37**, 94.
3. Welton T.: *Chem. Rev.* 1999, **99**, 2071.
4. Praca zbiorowa „Ionic Liquids in Synthesis” (red. Welton T., Wasserscheid P.), Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
5. Praca zbiorowa „Ionic Liquids. Industrial Applications for Green Chemistry” (red. Rogers R. D., Seddon K. R.), ACS Symposium Series No 818, ACS, Washington DC 2004.
6. Dupont J., de Souza R. F., Suarez P. A. Z.: *Chem. Rev.* 2002, **102**, 3667.
7. Vygodskii Y. S., Lozinskaya E. I., Shaplov A. S.: *Polymer Sci. Ser. C* 2001, **43**, 236.
8. Carmichael A. J., Haddleton D. M.: w pracy zbiorowej „Ionic Liquids in Synthesis” (red. Wasserscheid P., Welton T.) Wiley-VCH, Weinheim 2003, rozdz. 7.
9. Kubisa P.: *Progr. Polym. Sci.* 2004, **29**, 1.
10. Praca zbiorowa „Ionic Liquids in Polymer Systems” (red. Brazel C. S., Rogers R. D.) ACS Symposium Series 913, ACS, Washington 2005.
11. Kubisa P.: *J. Polym. Chem., Polym. Chem. Ed.* 2005, **43**, 4675.
12. Vygodskii Y. S., Lozinskaya E. I., Shaplov A. S.: *Macromol. Rapid Commun.* 2002, **23**, 676.
13. Lozinskaya E. I., Shaplov A. S., Vygodskii Y. S.: *Europ. Pol. J.* 2004, **40**, 2065.
14. Kricheldorf H. R., Schwarz G., Fan S. C.: *High Perf. Polym.* 2004, **16**, 543.
15. Vijayaraghavan R., MacFarlane D. R.: *Chem. Commun.* 2004, 700.
16. Faust R., Kennedy J. P.: *Polym. Bull.* 1988, **19**, 21.
17. Biedroń T., Baško M., Kubisa P.: *Macromol. Synt.*, przyjęte do druku.
18. Biedroń T., Kubisa P.: *J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed.* 2004, **42**, 3230.
19. Kubisa P.: *Polimery* 2000, **45**, 741.
20. Webster O. W.: *Adv. Polym. Sci.* 2004, **167**, 1.
21. Vijayaraghawan R., MacFarlane D. R.: *Chem. Commun.* 2005, 1149.
22. Wang J. C., Matyjaszewski K.: *J. Am. Chem. Soc.* 1995, **117**, 5614.
23. Praca zbiorowa „Controlled Radical Polymerization” (red. Matyjaszewski K.), ACS Symposium Series 685, ACS Washington DC 1997.
24. Praca zbiorowa „Controlled/Living Radical Polymerization” (red. Matyjaszewski K.), ACS Symposium Series 768, ACS, Washington DC 1997.
25. Carmichael A. C., Haddleton D. M., Bon S. A. F.: *Chem. Commun.* 2000, 1237.
26. Biedroń T., Kubisa P.: *Macromol. Rapid. Commun.* 2001, **22**, 1237.
27. Harrison S., MacKenzie S. T., Haddleton D. M.: *Chem. Commun.* 2002, 2850.
28. Harrison S., MacKenzie S. T., Haddleton D. M.: *ACS Polym. Prepr.* 2002, **43** nr 2, 883.
29. Biedroń T., Kubisa P.: *J. Polym. Chem., Pol. Chem. Ed.* 2002, **40**, 2799.
30. Moineau C., Minet M., Teyssié P., Jérôme R.: *Macromolecules* 1999, **32**, 8277.
31. Ma W. H., Wan X. H., Chen X. F., Zhou Q. F.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 2003, **41**, 143.
32. Ryan J., Aldabagh F., Zetterlund P. B., Yamada B.: *Macromol. Rapid Commun.* 2004, **25**, 930.
33. Perrier S., Davies T. P., Carmichael A. J., Haddleton D. M.: *Chem. Commun.* 2003, 2226.
34. El Abedin S. Z., Borissenko N., Endres F.: *Electrochem. Commun.* 2004, **6**, 442.
35. Pringle J. M., Forsyth M., MacFarlane D. R., Wagner K., Hall S. B., Officer D. L.: *Polymer* 2005, **46**, 2047.
36. Davies H. D. Jr., Fox P. A.: *Chem. Commun.* 2003, 1209.
37. Rahman R., Brazel C.: *Progr. Polym. Sci.* 2004, **29**, 1223.
38. Shin J. H., Henderson W. A., Passerini S.: *Electrochem. Commun.* 2003, **5**, 1026.
39. Lewandowski A., Świdarska A.: *Solid State Ionics* 2004, **169**, 21.