

Sposób ciśnieniowego otrzymywania poli(cieczy jonowych)

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania poli(cieczy jonowych) bazujących na bis(trifluorometylosulfonylo) imidkach alkilo-winylo-imidazoliowych, stosowanych zwłaszcza do produkcji membran używanych w technikach oczyszczania i separacji, kondensatorów polimerowych oraz jonowych polimerów do celów biomedycznych.

Ciecze jonowe są solami zawierającymi organiczny kation lub anion i odpowiedni do niego organiczny lub nieorganiczny przeciwjon, występującymi w stanie ciekłym poniżej temperatury 100°C. Ze względu na swoje właściwości fizyko-chemiczne, takie jak: niska temperatura topnienia, obecność ładunku elektrycznego, zaniedbywalna prężność par, wysoka stabilność termiczna, niska palność, możliwość recyklingu, związki te, pożądane w zastosowaniach przemysłowych i naukowych, cieszą się niesłabnącym zainteresowaniem naukowców. Przekłada się to na ich szerokie spektrum zastosowań, zarówno badawczych jak i komercyjnych, m.in. do celów analitycznych, jako rozpuszczalniki do prowadzenia reakcji chemicznych lub enzymatycznych, elektrolity w bateriach czy też jako superprzewodniki. Ze względu na budowę rozróżniamy kilka podstawowych grup cieczy jonowych opartych na następujących solach: alkilofosfoniowych, sulfonowych, alkiloimidazoliowych, alkilopirolidynowych, triazoliowych, tiazoliowych, alkilopirydyniowych i czwartorzędowych solach alkiloamoniowych. Szczególnym zainteresowaniem naukowców cieszą się ciecze jonowe oparte na kationie imidazoliowym. Swoją popularność zawdzięczają one niezwyklej stabilności na utleniające i redukujące warunki, niskiej lepkości i łatwości syntezy. Ponadto wykazują one właściwości katalityczne, mające odzwierciedlenie w skrócenie czasu reakcji oraz jednoczesnym zwiększeniu ich wydajności i selektywności. (K. Ghandi, Green Sustain. Chem., 2014, 4, 44–53). Niestety ciecze jonowe posiadają też pewne niedoskonałości limitujące ich stosowanie w wielu dziedzinach nauki. Związki te, w przypadku uwolnienia do środowiska mogą powodować jego skażenie, ze względu na sorpcję do gleb, infiltrację wód gruntowych, bioakumulację oraz ekotoksyczność w stosunku do roślin i mikroorganizmów. Tym samym, powyższe cechy w niektórych przypadkach znacznie ograniczają lub utrudniają możliwość ich szerokiego rozpowszechnienia lub wydłużają czas komercjalizacji poprzez konieczność przeprowadzenia dodatkowych badań (W. Mroziak, Ciecze jonowe - przyszłość chemii? Katedra i Zakład Chemii Nieorganicznej, Gdański Uniwersytet Medyczny, <http://laborant.pl/index.php/ciecze-jonowe-przyszlosc-chemii>, data dostępu 6.06.2017).

Próba wyeliminowania wad cieczy jonowych, w tym m.in. niskiej wytrzymałości mechanicznej, przy zachowaniu ich pożądaných właściwości są produkty polimeryzacji IL, czyli poli(ciecze jonowe). Makrocząsteczki te łączą zarówno właściwości fizyko-chemiczne charakterystyczne dla polimerów m.in. dużą wytrzymałość mechaniczną i termiczną, łatwość i bezpieczeństwo obróbki i stosowania, z cechami cieczy jonowych takimi jak obecność ładunku, dobre przewodnictwo jonowe, stabilność termiczną. Z kolei odpowiedni dobór warunków polimeryzacji stwarza możliwość sterowania właściwościami fizyko-chemicznymi tych polimerów. Poli(ciecze jonowe) są polimerami zawierającymi w strukturze łańcucha kation (polikationy) lub anion (polianiony), a także związany z nim oddziaływaniem jonowym przeciwjon w postaci anionu lub kationu. Występowanie w łańcuchu jednocześnie zarówno kationu, jak i anionu charakterystyczne jest dla tzw. policieczy zwitterjonowych. Zasadniczo poli(ciecze jonowe) mogą być otrzymywane w dwojaki sposób: (1) na drodze bezpośredniej polimeryzacji lub polikondensacji monomerów jonowych oraz (2) poprzez przeprowadzenie modyfikacji określonych grup funkcyjnych otrzymanego wcześniej polimeru. W pierwszym przypadku, każda jednostka powtarzalna charakteryzuje się takim samym składem jonu i przeciwjonu. Natomiast w drugim przypadku, modyfikacja grup funkcyjnych poprzez np. wymianę jonową, a także czwartorzędowanie polimerów niejonowych może przebiegać z różną efektywnością, co w konsekwencji może prowadzić do polimeru o niejednorodnym składzie. Dodatkowo wiąże się to również z wydłużeniem ścieżki syntetycznej i komplikuje proces technologiczny poprzez wprowadzenie dodatkowych etapów reakcji i zwiększenie ilości produkowanych odpadów. Dane literaturowe pokazują, że najczęstszymi metodami syntezy PILs są polikondensacja i klasyczna polimeryzacja rodnikowa. Ze względu na jonowy charakter tych związków i występujących w cząsteczce oddziaływaniach Coulombowskich, polimeryzacja IL jest znacznie trudniejsza w porównaniu do klasycznych monomerów winylowych, (met)akrylowych lub (met)akryloamidowych, związanych z występowaniem oddziaływań van der Waalsa. Jedną z możliwości uniknięcia problemów podczas bezpośredniej syntezy na drodze polimeryzacji lub polikondensacji jest prowadzenie reakcji z użyciem monomerów z „zabezpieczonymi” grupami funkcyjnymi o charakterze niejonowym, które po polimeryzacji poddawane są modyfikacji do ugrupowań jonowych. Dodatkowym czynnikiem utrudniającym bezpośrednią polimeryzację jest możliwość wystąpienia efektu sterycznego, związanego z obecnością dużego podstawnika alkilowego lub jonu. Dlatego też aby zminimalizować ten problem najczęściej polimeryzuje się IL z małymi podstawnikami alkilowymi, a także z małymi przeciwjonami np. Cl^- , Br^- , które po polimeryzacji poddawane są wymianie na inny, większy przeciwjon, przy czym jak

wspomniano wcześniej reakcja ta może wiązać się z niewielką efektywnością zwłaszcza jeśli wymianie podlegają przeciwny małe na duże (np. Cl^- na NTf_2^-) (R. Marcilla, J. A. Blazquez, J. Rodriguez, J. A. Pomposo and D. Mecerreyes, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 2004, 42, 208–212). Przedstawiona metoda syntezy PILs w postaci klasycznej polimeryzacji rodnikowej pomimo, iż umożliwia otrzymanie poli(ciecchy jonowych), nie jest procesem kontrolowanym, a co za tym idzie uniemożliwia otrzymanie polimerów o ściśle określonym ciężarze cząsteczkowym i jego wąskim rozrzucie, zachowanej funkcyjności i różnej topologii (np. polimerów blokowych). Dlatego też jest ona niewystarczająca do uzyskania polimerów mających zastosowanie w materiałach specjalnych np. jako membran w technikach oczyszczania i separacji, kondensatorów polimerowych oraz jonowych polimerów do celów biomedycznych. Podczas syntezy polimerów do zastosowań specjalnych należy ściśle kontrolować długość odpowiednich łańcuchów, mikrostrukturę polimeru, a także liczbę i rodzaj grup funkcyjnych. Otrzymywanie polimerów dobrze zdefiniowanych jest możliwe dzięki wykorzystaniu metod polimeryzacji o charakterze „żyjącym” (polimeryzacja anionowa) lub „pseudożyjącym” (metody kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej np. polimeryzacja RAFT). Uzyskanie polimerów o pożądanym cechach takich jak założony ciężar cząsteczkowy i mała dyspersyjność jest szczególnie istotne w przypadku badania m.in. właściwości fizyko-chemicznych czy mechanicznych polimerów, pozwala to na stworzenie bezpośredniej zależności między ciężarem, a danym parametrem (B. S. Sumerlin, M. R. Hill, R. N. Carmean and B. S. Sumerlin, *Macromolecules*, 2015, 48, 5459 i K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 2012, 45, 4015–4039).

W przypadku polimerów o oddziaływaniach van der Waalsowskich wzrost ciężaru cząsteczkowego powoduje wzrost temperatury przejścia szklistego, T_g , polimeru, aż do pewnej limitującej wartości (charakterystycznej dla danego materiału) powyżej, której dalszy przyrost ciężaru nie powoduje już żadnych zmian w T_g , tzn. relacja Foxa-Flory’ego (T. G. Fox, P. J. Flory, *J. Appl. Phys.* 1950, 21, 581–591; T. G. Fox, P. J. Flory, *J. Polym. Sci.* 1954, 14, 315–319). Podobnej zależności należałoby się spodziewać również w przypadku polimerów przewodzących, jednak zmiana typu oddziaływań (z van der Waalsowskich na Coulombowskie) może spowodować całkiem inny schemat zachowań powodując tym samym odchylenie od opisywanej powyżej zależności. W literaturze jest bardzo niewiele prac poświęconych tego typu relacjom, które wydają się kluczowe w kontekście przyszłych zastosowań tego typu materiałów w przemyśle.

Dotychczas nie jest znany sposób kontrolowanej polimeryzacji imidazoliowych monomerów jonowych z wykorzystaniem metody RAFT, prowadzony w wysokim ciśnieniu.

Związki tego typu oraz na bazie innych niż imidazoliowych monomerów jonowych, syntezowane były dotychczas na drodze klasycznej polimeryzacji rodnikowej (M. Hirao, K. Ito and H. Ohno, *Electrochim. Acta*, 2000, 45, 1291–1294) lub innej metody kontrolowanej, czyli polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ang. Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP) (Z. Shi, B. S. Newell, T. S. Bailey and D. L. Gin, *Polymer.*, 2014, 55, 6664–6671). Nie mniej jednak pierwsza metoda nie pozwala na uzyskanie polimerów o jednorodnej strukturze łańcucha, zaś druga choć jest procesem kontrolowanym wymaga znacznie bardziej rygorystycznych warunków prowadzenia reakcji niż RAFT, a także wiąże się z koniecznością usuwania z otrzymanych polimerów związków metali (głównie miedzi), co stanowi dodatkowy etap procesu.

Celem wynalazku jest opracowanie wysokociśnieniowego sposobu bezpośredniej syntezy imidazoliowych polimerów jonowych o charakterze polikationów, który pozwoliłby na otrzymanie dobrze zdefiniowanych makrocząsteczek, o dużych ciężarach cząsteczkowych i małej dyspersyjności. Ze względu na możliwość polimeryzacji tą metodą monomerów jonowych, łatwość stosowania, mniejszą wrażliwość na obecność powietrza i wilgoci w odniesieniu do ATRP oraz zastosowania przemysłowego, zastosowano metodę polimeryzacji RAFT. Badania nad bezpośrednią polimeryzacją RAFT [MVIM][NTf₂], [EVIM][NTf₂], [BVIM][NTf₂] i [OVIM][NTf₂] prowadzoną w ciśnieniu atmosferycznym wykazały, że w określonych warunkach polimeryzacji reakcje mają charakter „pseudożyjący” do stopnia przereagowania około 80-90% dla [MVIM][NTf₂] i [EVIM][NTf₂], 20% dla [BVIM][NTf₂] i 12% dla [OVIM][NTf₂], po czym nastąpiły reakcje terminacji (tabela 1). Dodatkowo, czynnik steryczny w postaci dłuższego łańcucha alkilowego dla [BVIM][NTf₂] i [OVIM][NTf₂] uniemożliwiał uzyskanie wyższych konwersji w warunkach ciśnienia atmosferycznego. Tym samym niemożliwe było uzyskanie P[BVIM][NTf₂] i P[OVIM][NTf₂] o ciężarze cząsteczkowym większym niż 60 kg/mol. W tym celu, wprowadzono wysokociśnieniową modyfikację polimeryzacji typu RAFT, w celu sprawdzenia wpływu ciśnienia na reakcję polimeryzacji. Celem było znaczne ograniczenie lub wyeliminowanie reakcji terminacji oraz ograniczenie efektu zawady sterycznej, charakterystycznych dla reakcji prowadzonych w ciśnieniu atmosferycznym. Analizując otrzymane wyniki widać, że ciśnienie zwiększa szybkość polimeryzacji oraz pozwala na zachowanie jej „pseudożyjącego” charakteru do końca trwania reakcji. Dodatkowo umożliwia otrzymanie polimerów o większych ciężarach cząsteczkowych i znacznie mniejszej dyspersyjności. Nie mniej jednak dotychczas polimeryzacji ciśnieniowej metodami RAFT i ATRP poddawano tylko

uniwersalne monomery winylowe i (met)akrylanowe, w tym min. styren, metakrylan metylu, akrylan butylu.

Istotą wynalazku jest sposób otrzymywania poli(cieczy jonowych) bazujących na bis(trifluorometylosulfonylo) imidkach alkilo-winylo-imidazoliowych metodą RAFT charakteryzujący się tym, że mieszaninę

- monomeru [MVIM][NTF₂] lub [EVIM][NTF₂] lub [BVIM][NTF₂] lub [OVIM][NTF₂],
- czynnika przenoszącego łańcuch CTA korzystnie kwas 2-(dodecyloitiokarbonotionyloitytio) propionowy,
- inicjator AIBN i
- rozpuszczalnika – DMSO w ilości korzystnie 100% objętościowo względem monomeru, gdzie [monomer]₀/[CTA]₀/[AIBN]₀=1000/1/0.2 lub [monomer]₀/[CTA]₀/[AIBN]₀=400/1/0.2, umieszcza się w teflonowej kapsule, a następnie poddaje działaniu ciśnienia w zakresie 150-800 MPa korzystnie 450-550 MPa w czasie od 1 do 30 h, korzystnie 24h, a następnie chłodzi korzystnie lodem lub ciekłym azotem do temperatury pokojowej.

Do badań atmosferycznej i ciśnieniowej polimeryzacji RAFT posłużył szereg monomerów jonowych, różniących się ilością atomów węgla (tj. n=1,2,4,8) w podstawniku alifatycznym połączonym z kationem imidazoliowym, opartych na kationie alkilo-winylo-imidazoliowym i anionie bis(trifluorometanosulfonylowym) tj. bis(trifluorometylosulfonylo) imidek 1-metylo-3-winyloimidazolu - [MVIM][NTf₂], bis(trifluorometylosulfonylo) imidek 1-etylo-3-winyloimidazolu - [EVIM][NTf₂], bis(trifluorometylosulfonylo) imidek 1-butylo-3-winyloimidazolu - [BVIM][NTf₂] i bis(trifluorometylosulfonylo) imidek 1-oktylo-3-winyloimidazolu - [OVIM][NTf₂] - Schemat 1. Reakcje prowadzono wobec różnego stosunku każdego z monomerów do czynnika przenoszącego łańcuch (ang. chain transfer agent, CTA) kwasu 2-(dodecyloitiokarbonotionyloitytio) propionowego (2-(dodecylthiocarbonothioylthio)propionic acid) tj. 1000/1 i 400/1, w zróżnicowanym zakresie czasu (2-24h), w DMSO, w 60°C, co umożliwiło uzyskanie serii homopolimerów o zróżnicowanym stopniu polimeryzacji. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 1. Każdy z polimerów poddano charakterystyce metodami spektroskopowymi (spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego protonów, ¹H NMR) oraz chromatograficznymi (chromatografia żelowa z niskokątowym rozpraszaniem światła, GPC-LALLS za pomocą której wyznaczono rzeczywiste ciężary cząsteczkowe i ich rozrzuty). Struktura wszystkich otrzymanych polimerów została potwierdzona za pomocą spektroskopii ¹H NMR. W oparciu o analizy ¹H NMR wyznaczono konwersję monomerów, stopień polimeryzacji (DP) oraz teoretyczne ciężary cząsteczkowe (M_{nth}). Przykładowe widmo ¹H NMR pobrane z mieszaniny

reakcyjnej wysokociśnieniowej polimeryzacji RAFT [MVIM][NTf₂] przedstawiono na rysunku 1.

Sposób według wynalazku został ujawniony w poniższych przykładach, przy czym przykład 1 (dla trzech różnych czasów reakcji, przedstawionych w tabeli 1 – 1a, 1b, 1c) opisuje znany sposób polimeryzacji [MVIM][NTf₂] w ciśnieniu atmosferycznym, natomiast przykłady 1* (1a*, 1b*, 1c*) dotyczą analogicznej reakcji przeprowadzonej w podwyższonym ciśnieniu. Przykłady 1 i 2, a także 1* i 2* pokazują możliwość uzyskania pożądaných mas cząsteczkowych w zależności od zastosowanego stosunku [M]₀/[AIBN]₀ zarówno w ciśnieniach atmosferycznych jak i podwyższonych. Przykład 3 i 3*, a także 4 i 4* dotyczą zastosowania monomeru z grupą alkilową o długości 2 atomów węgla tj. [EVIM][NTf₂], dla stosunku [M]₀/[AIBN]₀ 400/1 i 1000/1. Przykład 5 i 5*, ukazuje polimeryzację monomeru z zawadą przestrzenną tj. [BVIM][NTf₂], na którym to widać korzyści z zastosowania metody według wynalazku do prowadzenia reakcji. Ostatni przykład 6, w różnych wariantach (6a, 6b, 6c, 6d), a także 6* (6a*, 6b*, 6c*, 6d*), przedstawiają ostatni ze zbadanych monomerów jonowych [OVIM][NTf₂], dla różnego czasu prowadzenia reakcji. Otrzymanie P[OVIM][NTf₂], z dużą wydajnością i o dobrych parametrach fizykochemicznych było możliwe dzięki zastosowaniu metody według wynalazku.

W tabeli 1 zestawiono parametry otrzymanych polimerów, wraz z zastosowanymi warunkami takimi jak stosunek monomeru do inicjatora, czas reakcji i warunki ciśnieniowe tj. ciśnienie atmosferyczne lub podwyższone. Zastosowanie powyższej metody pozwala otrzymywać polimery o dużych ciężarach cząsteczkowych $M_n \sim 50-550$ kg/mol, nawet do 7 razy większych w odniesieniu do reakcji prowadzonych w ciśnieniu atmosferycznym, przy jednoczesnym zachowaniu małej dyspersyjności $D = 1,04-1,28$. Szczególnie korzystne efekty zastosowania metody według wynalazku obserwuje się w przypadku monomerów posiadających zawadę przestrzenną w postaci alifatycznych łańcuchów zawierających 4 i 8 atomów węgla, których polimeryzacja RAFT w ciśnieniu atmosferycznym charakteryzowała się niskimi stopniami przereagowania (<20%), a tym samym niemożnością otrzymania makrocząsteczek o dużym ciężarze cząsteczkowym.

Przykład 1a, 1b, 1c.

Sposób polimeryzacji [MVIM][NTf₂] typu RAFT w ciśnieniu atmosferycznym.

Znany sposób kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej RAFT na przykładzie [MVIM][NTf₂], przy stosunku monomera do CTA [M]₀/[CTA]₀ = 1000/1 tj. 0,001 mol kwasu 2-(dodecylokarbonotionyloxy)propionowego na 1 mol [MVIM][NTf₂]. Sposób polega na dodaniu do monomeru następujących składników mieszaniny reakcyjnej, przeliczonych na

1 g monomeru: 0,67ml DMSO, o czystości c.z.d.a., inicjatora w postaci 0,2-molowego roztworu AIBN w toluenie 2,57 μ l, 0,0005 mmol AIBN, a następnie CTA 0,9 mg, 0,0026 mmol. Powstałą mieszaninę reakcyjną następnie przedmuchuje się z gazem inertnym, przez 15 minut. Mieszaninę reakcyjną umieszcza się w naczyniu reakcyjnym w reaktorze typu Schlenk, a następnie ogrzewa się do 60°C, w atmosferze gazu obojętnego, przez czas. 2h (1a), 5h (1b) lub korzystnie 24h (1c). Polimeryzację przerywa się poprzez ochłodzenie mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej poprzez umieszczenie reaktora w wodzie z lodem lub ciekłym azocie.

Przykład 1a*, 1b*, 1c*.

Sposób ciśnieniowej polimeryzacji [MVIM][NTf₂] typu RAFT według wynalazku.

Metoda syntezy według wynalazku, znamienna tym, że mieszaninę reakcyjną, identyczną z przykładem 1a, 1b, 1c, umieszcza się w teflonowej kapsule, a następnie ściska się w ciśnieniu 500 MPa, przez podany w tabeli czas tj. 2 (1a*), 5 (1b*) lub korzystnie 24h (1c*). Kapsułę z mieszaniną umieszcza się w reaktorze ciśnieniowym, a następnie ściska się za pomocą prasy hydraulicznej, która poprzez ruch tłoka naciskającego na dół kapsuły teflonowej wytwarza w środku ciśnienie. Polimeryzację przerywa się poprzez ochłodzenie mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej poprzez kilkusekundowe umieszczenie teflonowej kapsuły w ciekłym azocie.

Przykład 2

Sposób polimeryzacji [MVIM][NTf₂] typu RAFT w ciśnieniu atmosferycznym.

Znany sposób przeprowadzono analogicznie do przykładu 1a, ze zmianą stosunku monomeru do CTA tj. $[M]_0/[CTA]_0 = 400/1$. Do przygotowania mieszaniny reakcyjnej zastosowano 0,67 ml DMSO na 1 g monomeru, 6,42 μ l (0,0013 mmol) inicjatora i 2,25 mg (0,0064 mmol) CTA. Reakcję ogrzewa się przez 5h w przepływie gazu obojętnego. Polimeryzację przerywa się poprzez ochłodzenie mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej.

Przykład 2a*, 2b*, 2c*

Sposób ciśnieniowej polimeryzacji [MVIM][NTf₂] typu RAFT według wynalazku.

Metoda syntezy według wynalazku, znamienna tym, że mieszaninę reakcyjną, identyczną z przykładem 2, umieszcza się w teflonowej kapsule, a następnie ściska się w ciśnieniu 125 MPa (2a*), 250 MPa (2b*) lub korzystnie 500 MPa (2c*), przez 5h. Kapsułę z mieszaniną umieszcza się w reaktorze ciśnieniowym, a następnie ściska się za pomocą prasy hydraulicznej, która poprzez ruch tłoka naciskającego na dół kapsuły teflonowej wytwarza w środku ciśnienie. Polimeryzację przerywa się poprzez ochłodzenie mieszaniny reakcyjnej do

temperatury pokojowej poprzez kilkusekundowe umieszczenie teflonowej kapsuły w ciekłym azocie.

Przykład 3

Sposób polimeryzacji [EVIM][NTf₂] typu RAFT w ciśnieniu atmosferycznym. Znany sposób kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej RAFT na przykładzie [EVIM][NTf₂], przy stosunku monomer/CTA $[M]_0/[CTA]_0 = 400/1$. Sposób polega na dodaniu do monomeru następujących składników mieszaniny reakcyjnej, przeliczonych na 1 g monomeru: 0,67ml DMSO, o czystości c.z.d.a., inicjatora w postaci 0,2-molowego roztworu AIBN w toluenie 6,2 μ l, 0,0012 mmol AIBN, a następnie CTA 2,17 mg, 0,0062 mmol. Powstałą mieszaninę reakcyjną następnie przedmucha się z gazem inertnym, przez 15 minut. Mieszaninę reakcyjną umieszcza się w naczyniu reakcyjnym w reaktorze typu Schlenk, a następnie ogrzewa się do 60°C, w atmosferze gazu obojętnego, przez czas. 5h. Polimeryzację przerywa się poprzez ochłodzenie mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej poprzez umieszczenie reaktora w wodzie z lodem lub ciekłym azocie.

Przykład 3*

Sposób ciśnieniowej polimeryzacji [EVIM][NTf₂] typu RAFT według wynalazku.

Metoda syntezy według wynalazku, znamienna tym, że mieszaninę reakcyjną, identyczną z przykładem 3, umieszcza się w teflonowej kapsule, a następnie ściska się w ciśnieniu 500 MPa, przez 5h. Kapsułę z mieszaniną umieszcza się w reaktorze ciśnieniowym, a następnie ściska się za pomocą prasy hydraulicznej, która poprzez ruch tłoka naciskającego na dół kapsuły teflonowej wytwarza w środku ciśnienie. Polimeryzację przerywa się poprzez ochłodzenie mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej poprzez kilkusekundowe umieszczenie teflonowej kapsuły w ciekłym azocie.

Przykład 4

Sposób polimeryzacji [EVIM][NTf₂] typu RAFT w ciśnieniu atmosferycznym.

Znany sposób, przeprowadzono analogicznie do przykładu 3, ze zmianą stosunku monomeru do CTA tj. $[M]_0/[CTA]_0 = 1000/1$. Do przygotowania mieszaniny reakcyjnej zastosowano 0,67 ml DMSO na 1 g monomeru, 2,48 μ l (0,0005 mmol) inicjatora i 0,87 mg (0,0025 mmol) CTA. Powstałą mieszaninę reakcyjną następnie przedmucha się z gazem inertnym, przez 15 minut. Mieszaninę reakcyjną umieszcza się w naczyniu reakcyjnym w reaktorze typu Schlenk, a następnie ogrzewa się do 60°C, w atmosferze gazu obojętnego, przez czas. 2h. Polimeryzację przerywa się poprzez ochłodzenie mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej poprzez umieszczenie reaktora w wodzie z lodem lub ciekłym azocie.

Przykład 4*

Sposób ciśnieniowej polimeryzacji [EVIM][NTf₂] typu RAFT według wynalazku.

Metoda syntezy według wynalazku, znamienna tym, że mieszaninę reakcyjną, identyczną z przykładem 4, umieszcza się w teflonowej kapsule, a następnie ściska się w ciśnieniu 500 MPa, przez 2h. Kapsułę z mieszaniną umieszcza się w reaktorze ciśnieniowym, a następnie ściska się za pomocą prasy hydraulicznej, która poprzez ruch tłoka naciskającego na dół kapsuły teflonowej wytwarza w środku ciśnienie. Polimeryzację przerywa się poprzez ochłodzenie mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej poprzez kilkusekundowe umieszczenie teflonowej kapsuły w ciekłym azocie.

Przykład 5

Sposób polimeryzacji według wynalazku [BVIM][NTf₂] typu RAFT w ciśnieniu atmosferycznym.

Znany sposób kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej RAFT na przykładzie [BVIM][NTf₂], przy stosunku monomer/CTA $[M]_0/[CTA]_0 = 400/1$. Sposób polega na dodaniu do monomeru następujących składników mieszaniny reakcyjnej, przeliczonych na 1 g monomeru: 0,67ml DMSO, o czystości c.z.d.a., inicjatora w postaci 0,2-molowego roztworu AIBN w toluenie 5,8 μ l, 0,0012 mmol AIBN, a następnie CTA 2,03 mg, 0,0058 mmol. Powstałą mieszaninę reakcyjną następnie przedmuchuje się z gazem inertnym, przez 15 minut. Mieszaninę reakcyjną umieszcza się w naczyniu reakcyjnym w reaktorze typu Schlenk, a następnie ogrzewa się do 60°C, w atmosferze gazu obojętnego, przez czas. 5h. Polimeryzację przerywa się poprzez ochłodzenie mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej poprzez umieszczenie reaktora w wodzie z lodem lub ciekłym azocie.

Przykład 5*

Sposób ciśnieniowej polimeryzacji [BVIM][NTf₂] typu RAFT według wynalazku.

Metoda syntezy według wynalazku, znamienna tym, że mieszaninę reakcyjną, identyczną z przykładem 5, umieszcza się w teflonowej kapsule, a następnie ściska się w ciśnieniu 500 MPa, przez 5h. Kapsułę z mieszaniną umieszcza się w reaktorze ciśnieniowym, a następnie ściska się za pomocą prasy hydraulicznej, która poprzez ruch tłoka naciskającego na dół kapsuły teflonowej wytwarza w środku ciśnienie. Polimeryzację przerywa się poprzez ochłodzenie mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej poprzez kilkusekundowe umieszczenie teflonowej kapsuły w ciekłym azocie.

Przykład 6a, 6b, 6c, 6d

Sposób polimeryzacji według wynalazku [OVIM][NTf₂] typu RAFT w ciśnieniu atmosferycznym.

Znany sposób kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej RAFT na przykładzie [OVIM][NTf₂], przy stosunku monomer/CTA $[M]_0/[CTA]_0 = 400/1$. Sposób polega na dodaniu do monomeru następujących składników mieszaniny reakcyjnej, przeliczonych na 1 g monomeru: 0,67ml DMSO, o czystości c.z.d.a., inicjatora w postaci 0,2-molowego roztworu AIBN w toluenie 5,13 μ l, 0,0010 mmol AIBN, a następnie CTA 1,80 mg, 0,0051 mmol. Powstałą mieszaninę reakcyjną następnie przedmuchuje się z gazem inertnym, przez 15 minut. Mieszaninę reakcyjną umieszcza się w naczyniu reakcyjnym w reaktorze typu Schlenk, a następnie ogrzewa się do 60°C, w atmosferze gazu obojętnego, przez czas odpowiednio 2h (6a), 5h, (6b), 12h (6c) lub 24h (6d). Polimeryzację przerywa się poprzez ochłodzenie mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej poprzez umieszczenie reaktora w wodzie z lodem lub ciekłym azocie.

Przykład 6a*, 6b*, 6c*, 6d*.

Sposób ciśnieniowej polimeryzacji [OVIM][NTf₂] typu RAFT według wynalazku.

Metoda syntezy według wynalazku, znamienna tym, że mieszaninę reakcyjną, identyczną z przykładem 6a, 6b, 6c lub 6d, umieszcza się w teflonowej kapsule, a następnie ściska się w ciśnieniu 500 MPa, przez podany w tabeli czas tj. 2h (6a*), 5h (6b*), 12h (6c*) lub korzystnie 24h (6d*). Kapsułę z mieszaniną umieszcza się w reaktorze ciśnieniowym, a następnie ściska się za pomocą prasy hydraulicznej, która poprzez ruch tłoka naciskającego na dół kapsuły teflonowej wytwarza w środku ciśnienie. Polimeryzację przerywa się poprzez ochłodzenie mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej poprzez kilkusekundowe umieszczenie teflonowej kapsuły w ciekłym azocie.

Tabela 1 pokazuje wpływ ciśnienia, stosunku $[M]_0/[CTA]_0$ i czasu prowadzenia reakcji na cechy uzyskiwanych polimerów takie jak dyspersyjność i absolutne masy cząsteczkowe, dzięki zastosowania chromatografii GPC z detektorem niskokątowego rozpraszania światła (LALS). Poniższe wyniki dotyczą zastosowania do polimeryzacji jednego z czterech monomerów jonowych, o różnej długości łańcucha alifatycznego – Schemat 1, które dają następujące polimery P[MVIM][NTf₂], P[EVIM][NTf₂], P[BVIM][NTf₂] lub P[OVIM][NTf₂].

Dla znanych warunków polimeryzacji RAFT, prowadzonej w ciśnieniu atmosferycznym i stosunku $[M]_0/[CTA]_0 = 1000$, korzystnie po 24h - przykład 1c, obserwujemy wysoką konwersję odpowiednio 92%, $M_n = 498.4$ kDa i $\bar{D} = 1.382$, w analogicznej sytuacji, w ciśnieniu 500 MPa, przykład 1c*, obserwujemy nieznaczne zwiększenie konwersji do 99% i $M_n = 531.5$. W obu przypadkach wykres M_n od czasu, pokazuje pseudo-żyjący charakter reakcji polimeryzacji – wykres 1. W przykładzie 2,

analogicznym do powyższego, ze stosunkiem $[M]_0/[CTA]_0 = 400$ i czasem reakcji 5h, widzimy, że konwersja w przypadku ciśnienia atmosferycznego wynosi jedynie 52%, a M_n 128,4 kDa. Dzięki zastosowaniu podwyższonego ciśnienia, tj. korzystnie 500 MPa, przykład 2c*, obserwujemy wzrost konwersji do 92%, co przełożyło się na znacząco większe masy molowe 261,5 kDa, wzrost około 2x, przy niższej dyspersyjności 1,098 w stosunku 1,181.

Zastosowanie ciśnienia 500 MPa, w przypadku syntezy P[MVIM][NTf₂] jest zasadne i pozwala skrócić czas reakcji do 5h przy poprawie parametrów otrzymanego polimeru, tj. większych masach i niższej dyspersyjności.

W przypadku kolejnego monomeru jonowego [EVIM][NTf₂], obserwujemy analogiczną sytuację do poprzedniej z uwzględnieniem trochę niższej szybkości reakcji. Zastosowanie podwyższonego ciśnienia, korzystnie 500 MPa, pozwala zwiększyć konwersję z 51 do 80%, M_n z 131.6 kDa do 221.3 kDa, przy obniżonej dyspersyjności z 1.211 do 1.109 (przykład 3 i 3*), podobną tendencję widzimy dla mniejszej ilości inicjatora tj. przykład 4 i 4*.

Dla monomeru o czterowęglowym łańcuchu alifatycznym tj. [BVIM][NTf₂] widzimy 2,5-krotny spadek szybkości reakcji w stosunku do [EVIM][NTf₂] w tych samych warunkach reakcji tj (przykład 5 i 3). W tym przypadku ciśnienie 500 MPa pozwoliło również zwiększyć konwersję z 21 do 39%, co przełożyło się na zwiększenie M_n z 42.5 kDa do 136.4 kDa, przy obniżonej dyspersyjności z 1.267 do 1.192 (przykład 5 i 5*).

Najbardziej spektakularny efekt podwyższonego ciśnienia jest obserwowany dla [OVIM][NTf₂], czyli monomeru z ośmiowęglowym łańcuchem alifatycznym. W przypadku zastosowania ciśnienia 500MPa, przykład 6d* osiągnięto konwersję, aż 79%, w przeciwieństwie do klasycznej metody polimeryzacji typu RAFT, gdzie po 5h, konwersja wyniosła jedynie 11% i na takim etapie reakcja się zakończyła (przykład 6c i 6d). Ponadto otrzymany polimer, cechował się dobrymi parametrami, m.in. $M_n = 468.3$ kDa i $\bar{D} = 1.286$.

Zastosowanie podwyższonego ciśnienia o wartości, korzystnie 500MPa, jest uniwersalną metodą syntezy poliecieczy jonowych opartych na kationie alkilo-winyloimidazoliowym i anionie bistriflamidowym. Metoda syntezy według wynalazku, jak zostało udowodnione w tabeli 1, pozwala otrzymywać polimery szybciej i z lepszymi parametrami fizykochemicznymi tj. o większych masach molowych, niższej dyspersyjności, co do tej pory było niemożliwe. Ponadto metoda ta w niektórych przypadkach jest jedyną możliwą, pozwalającą otrzymać polieciecze jonowe z zawadą przestrzenną, w sposób kontrolowany. Prowadzenie polimeryzacji kontrolowanej, na już gotowych monomerach jonowych pozwala uprościć i przyspieszyć proces technologiczny, a także ograniczyć ilość produkowanych

odpadów. Wykonane badania kinetyki reakcji w oparciu o dane z analizy ^1H NMR dla polimeryzacji w warunkach ciśnienia wysokiego i atmosferycznego wykazały, że polimeryzacja wysokociśnieniowa w odniesieniu do prowadzonej w ciśnieniu atmosferycznym pozwoliła na wyeliminowanie reakcji terminacji i uzyskaniu warunków procesu „pseudożyjącego” do końca trwania reakcji. O kontrolowanym przebiegu polimeryzacji wysokociśnieniowej świadczą m.in. uzyskanie liniowej semilogarytmicznej zależności zmiany początkowego stężenia monomeru w funkcji czasu w zadanych warunkach (rys. 2a) oraz liniowej zależności zmiany ciężaru cząsteczkowego wraz z konwersją (rys. 3). Należy zwrócić uwagę, że dla reakcji prowadzonych w ciśnieniu atmosferycznym widoczny jest proces terminacji (rys. 2b). Dodatkowo małe wartości dyspersyjności ($\text{Đ}=1,04-1,28$) dla uzyskanych metodą wysokociśnieniową polimerów świadczą o uzyskaniu makrocząsteczek o dobrze zdefiniowanej strukturze. Zastosowanie wysokiego ciśnienia umożliwiło również znaczne zwiększenie stopnia przereagowania monomerów zawierających zawadę przestrzenną, a w przypadku $[\text{OVIM}][\text{NTf}_2]$ aż 7-krotnie w odniesieniu do ciśnienia atmosferycznego. Tym samym możliwe było otrzymanie $\text{P}[\text{BVIM}][\text{NTf}_2]$ i $\text{P}[\text{OVIM}][\text{NTf}_2]$ o ciężarach w zakresie 60-480 kg/mol.

Zastosowanie wynalazku jest skuteczną, szybką i efektywną drogą do otrzymania poli(cieczech jonowych) o dużym ciężarze cząsteczkowym bazujących na bis(trifluorometylosulfonylo)imidkach alkilo-winylo-imidazoliowych. Metoda kontrolowanej polimeryzacji RAFT, prowadzona w zakresie ciśnień 125-500 MPa, cechuje się dużą odpornością na warunki środowiskowe takie jak obecność tlenu i wilgoci. Jednocześnie ze względu na wykorzystanie w niej umiarkowanych wartości ciśnień, możliwa jest do zastosowania w warunkach przemysłowych, do syntezy polimerów użytecznych do produkcji m.in. membran używanych w technikach oczyszczania i separacji, kondensatorów polimerowych oraz jonowych polimerów do celów biomedycznych.

RZECZNIK PATENTOWY
Uniwersytetu Śląskiego

mgr Magdalena Filipek-Marzec