

УДК 541.64:537.3

СИНТЕЗ И ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ¹

© 2007 г. Я. С. Выгодский*, О. А. Мельник*, А. С. Шаплов*,
Е. И. Лозинская*, И. А. Малышкина**, Н. Д. Гаврилова**

*Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова
Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.
Физический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 06.07.2006 г.
Принята в печать 07.10.2006 г.

Осуществлен синтез четырех виниловых мономеров, содержащих ковалентно связанный катион этилимида золя и различные анионы: Br⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, (CN)₂N⁻, CF₃SO₃⁻. Свободнорадикальной полимеризацией солей 1-винил-3-этилимида золя в массе и в среде молекулярных и ионных растворителей получены высокомолекулярные полимеры (M_w до 1.84×10^6) со строением ионных жидкостей. Оценены термо- и теплостойкость синтезированных полимерных солей и показано, что их термические характеристики существенно зависят от природы аниона. Температура стеклования полимеров находится в области 19–235°C. Исследована ионная проводимость полимерных солей и их композиций с индивидуальными ионными жидкостями в диапазоне частот 50–10⁶ Гц. Установлено, что наибольшей проводимостью 1.5×10^{-5} См/см обладает полимер с анионом (CN)₂N⁻.

Необходимость создания новых электропроводящих полимерных материалов обусловлена интенсивным развитием современных технологий, созданием разнообразных портативных устройств, работа которых связана с использованием безопасных, компактных и долго работающих источников тока. Традиционно полимерный электролит – полимерная матрица, заполненная раствором соли в полярном растворителе. Температурный интервал работы таких композитных материалов недостаточно широк. Это связано с летучестью, горючестью и взрывоопасностью используемых органических растворителей. Применение ионных жидкостей (растворителей нового класса) позволяет преодолеть технологические сложности и повысить экологическую безопасность. Первые полимерные электролиты на основе ионных жидкостей представляли собой композиции из предварительно полученного по-

лимера и жидкой органической соли [1, 2]. Позднее Watanabe [3, 4], Forsyth и другие [5, 6] предложили новый подход к получению электропроводящих гелей, заключающийся в использовании ионных жидкостей в качестве как реакционной среды для радикальной полимеризации виниловых мономеров, так и электролитов. В настоящее время ионная проводимость известных композиционных материалов вне зависимости от способа их формирования (механическая смесь или полимеризация *in situ*) составляет 10^{-6} – 10^{-3} См/см.

За последние 5 лет синтезированы “полимерные ионные жидкости” с катионами имидазолия, пиридина, аммония, в которых фрагмент ионной жидкости ковалентно связан с полимерной цепью [7–12]. Электропроводность таких полимерных солей не превышает 4×10^{-4} См/см. Обычно их получают радикальной полимеризацией соответствующих виниловых мономеров в среде органических растворителей (этиловый спирт, тетрахлорэтан, хлороформ), но при этом образуются лишь низкомолекулярные продукты. В разнообразных по строению имидазолиевых ионных жид-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-08073 офи-а).

E-mail: yasvyg@ineos.ac.ru (Выгодский Яков Семенович).

костях ранее нами были получены высокомолекулярные полимеризационные (ПММА [13], ПАН [14]) и поликонденсационные полимеры (полиимииды, полиамиды и другие полигетероарилены [15–17]). Цель настоящего исследования – разработка электропроводящих полимеров на основе полимерных ионных жидкостей или их композитов с индивидуальными ионными жидкостями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Алкилбромиды (“Aldrich”) и N-метилимидазол (“Acros Organics”, 99%) перегоняли перед использованием в аргоне над CaH_2 . 1-Винилимидазол, MMA (“Aldrich”, 99%) и АН (“Aldrich”, 99%) перегоняли при пониженном давлении. Имидазол (“Merck”, 99%), трифторметилсульфонат серебра (“Aldrich”, 99%), бис-(трифторметилсульфонил)имид лития (“Fluka”, 99%), нитрат серебра (“Fluka”, 99%), дицианамид натрия (“Acros Organics”, 97%) использовали без дополнительной очистки. ДАК (“Aldrich”, 98%) очищали перекристаллизацией из метанола.

Синтез ионных мономеров

Синтез 1-винил-3-этилимидазолий бромида ($\text{ViEtIm}^+ \text{Br}^-$). Для получения этого мономера был разработан метод синтеза, основанный на реакции кватернизации 1-ванилимидазола. Метод отличается от других, описанных в литературе [18–20], мягкими условиями реакции, приводящими к образованию чистого бесцветного кристаллического продукта.

В круглодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой, холодильником и хлоркальциевой трубкой, в аргоне загружали 24.1 мл (0.265 моля) 1-ванилимидазола и 35 мл сухого метанола. Реакционную смесь при перемешивании охлаждали до 0–5°C на ледяной бане. Через 30 мин очень медленно добавляли избыток этилбромида (40 мл, 0.531 моля) и перемешивали 24 ч при 0–5°C. Затем температуру постепенно повышали до 20°C, до 40°C и до 55°C каждый раз за 24 ч. После завершения реакции алкилирования метанол и избыток этилбромида удаляли при пониженном давлении при 55°C. Осадок (вязкую жидкость) выдерживали в высоком вакууме при 55°C до тех

пор, пока он полностью не закристаллизуется. $T_{\text{пл}} = 116.5^\circ\text{C}$. Выход 52.8 г (98%).

Найдено, %: C 40.82; H 5.45; N 13.91; Br 39.81.

Для $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Br}$

вычислено, %: C 41.43; H 5.42; N 13.80; Br 39.36.

ИК-спектр (KBr), cm^{-1} : 3432 (cp), 3132 (сл), 3061 (c), 2991 (c), 2925 (c), 2852 (сл), 1661 (c), 1582 (c), 1546 (c), 1460 (cp), 1376 (cp), 1331 (cp), 1304 (cp), 1259 (cp), 1186 (c), 1170 (c), 980 (сл), 928 (сл), 857 (cp), 784 (cp), 619 (cp), 597 (сл).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 400 МГц, δ_{H} , м.д.): 1.58 (т, 3H, NCH_2CH_3 , $J_{\text{H},\text{H}} = 7.3$ Гц), 4.43 (м, 2H, NCH_2CH_3 , $J_{\text{H},\text{H}} = 7.3$ Гц), 5.36 (м, 1H, $\text{NCH}=\text{CH}_2$, H^{A}), 6.00 (м, 1H, $\text{NCH}=\text{CH}_2$, H^{B}), 7.38 (м, 1H, $\text{NCH}=\text{CH}_2$, $J_{\text{H},\text{H}} = 8.7$ Гц), 7.74 (с, 1H, $\text{H}5$ (Im)), 7.92 (с, 1H, $\text{H}4$ (Im)), 10.77 (с, 1H, $\text{H}2$ (Im)).

Синтез 1-ванил-3-этилимидазолий дицианамида ($\text{ViEtIm}^+ (\text{CN})_2\text{N}^-$). Мономер получали по известным методикам синтеза дицианамидных ионных жидкостей [21, 22]. Избыток дицианамида серебра (8.38 г, 0.048 моля), свежеприготовленного из водного раствора дицианамида натрия и нитрата серебра, добавляли к водному раствору 1-ванил-3-этилимидазолий бромида (8.0 г, 0.039 моля) и нагревали до 40°C при перемешивании 1 ч. Твердый осадок (брюмид серебра и избыток дицианамида серебра) отфильтровывали, из фильтрата на роторном испарителе отгоняли воду. Продукт (светло-желтая жидкость) сушили в вакууме над P_2O_5 при 55°C. Выход 7.1 г (96%).

Найдено, %: C 56.98; H 5.68; N 37.17.

Для $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_5$

вычислено, %: C 57.13; H 5.86; N 37.01.

ИК-спектр (KBr), cm^{-1} : 3436 (cp), 3139 (сл), 3095 (сл), 3061 (сл), 3018 (сл), 2990 (cp), 2234 (сл, –CN), 2195 (cp, –CN), 2134 (с, –CN), 1655 (сл), 1573 (сл), 1552 (сл), 1466 (cp), 1449 (cp), 1372 (cp), 1311 (c), 1171 (c), 958 (сл), 914 (сл), 847 (cp), 754 (сл), 648 (сл), 599 (сл), 524 (сл).

Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6 , 400 МГц, δ_{H} , м.д.): 1.46 (т, 3H, NCH_2CH_3 , $J_{\text{H},\text{H}} = 7.5$ Гц), 4.22 (м, 2H, NCH_2CH_3 , $J_{\text{H},\text{H}} = 7.2$ Гц), 5.39 (м, 1H, $\text{NCH}=\text{CH}_2$, H^{A}), 5.91 (м, 1H, $\text{NCH}=\text{CH}_2$, H^{B}), 7.25 (м, 1H, $\text{NCH}=\text{CH}_2$, $J_{\text{H},\text{H}} = 8.8$ Гц), 7.89 (с, 1H, $\text{H}5$ (Im)), 8.14 (с, 1H, $\text{H}4$ (Im)), 9.46 (с, 1H, $\text{H}2$ (Im)).

Синтез 1-винил-3-этилимидаолий бис-(трифторметилсульфонил)имида ($\text{ViEtIm}^+(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$). Мономер синтезировали с использованием известных методик [8, 20]. К раствору 10.0 г (0.049 моля) 1-винил-3-этилимидаолий бромида в 15 мл дистиллированной воды медленно при капывали водный раствор 12.86 г (0.045 моля) бис-(трифторметилсульфонил)имида лития. Образовавшуюся суспензию перемешивали 2 ч при 55°C, верхний слой декантировали и маслянистый осадок несколько раз промывали водой. Продукт (бесцветная жидкость) сушили в вакууме над P_2O_5 при 55°C. Выход 15.5 г (78%).

Найдено, %: C 26.61; H 2.76; F 28.39.
Для $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{F}_6\text{S}_2\text{O}_4$
вычислено, %: C 26.80; H 2.75; F 28.26.

ИК-спектр (KBr), cm^{-1} : 3466 (ср), 3154 (сл), 3108 (ср), 2994 (ср), 2951 (ср), 1661 (сл, SO_2), 1575 (сл), 1554 (сл, SO_2), 1471 (ср), 1454 (ср), 1352 (с, CF), 1194 (с, CF), 1141 (сл), 1057 (с), 956 (ср), 919 (ср), 846 (ср), 790 (ср), 741 (ср), 650 (ср), 616 (сл), 517 (сл), 515 (сл).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 400 МГц), δ_{H} , м.д.): 1.45 (т, 3Н, NCH_2CH_3 , $J_{\text{H},\text{H}} = 7.3$ Гц), 4.18 (м, 2Н, NCH_2CH_3 , $J_{\text{H},\text{H}} = 7.3$ Гц), 5.29 (м, 1Н, $\text{NCH}=\text{CH}_2$, H^{A}), 5.69 (м, 1Н, $\text{NCH}=\text{CH}_2$, H^{B}), 6.98 (м, 1Н, $\text{NCH}=\text{CH}_2$, $J_{\text{H},\text{H}} = 6.9$ Гц), 7.39 (с, 1Н, H5 (Im)), 7.57 (с, 1Н, H4 (Im)), 8.76 (с, 1Н, H2 (Im)).

Синтез 1-винил-3-этилимидаолий трифторметилсульфоната ($\text{ViEtIm}^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$). Мономер получали по методике, описанной в литературе [23]. К раствору 7.11 г (0.035 моля) 1-винил-3-этилимидаолий бромида в 30 мл дистиллированной воды добавляли при комнатной температуре водный раствор 9.0 г (0.035 моля) трифторметилсульфоната серебра. Смесь перемешивали 1 ч при 55°C, затем осадок бромида серебра отфильтровывали и упаривали раствор при пониженном давлении. Продукт (светло-желтая жидкость, медленно кристаллизующаяся при хранении) сушили в вакууме над P_2O_5 при 55°C; $T_{\text{пл}} = 26^\circ\text{C}$, выход 9.45 г (99%).

Найдено, %: C 35.09; H 4.08; N 10.28.
Для $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_2\text{F}_3\text{SO}_3$
вычислено, %: C 35.30; H 4.07; N 10.29.

ИК-спектр (KBr), cm^{-1} : 3544 (ср), 3150 (сл), 3109 (сл), 3012 (ср), 2995 (ср), 1659 (сл), 1577 (сл), 1554 (сл), 1471 (ср), 1268 (с, SO_3), 1223 (с), 1158 (с, SO_3), 1031 (с, CF), 960 (ср), 924 (ср), 843 (ср), 757 (сл), 687 (ср), 638 (с), 599 (ср), 574 (сл), 518 (сл), 484 (ср).

Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6 , 400 МГц, δ_{H} , м.д.): 1.46 (т, 3Н, NCH_2CH_3 , $J_{\text{H},\text{H}} = 7.5$ Гц), 4.23 (м, 2Н, NCH_2CH_3 , $J_{\text{H},\text{H}} = 7.3$ Гц), 5.41 (м, 1Н, $\text{NCH}=\text{CH}_2$, H^{A}), 5.95 (м, 1Н, $\text{NCH}=\text{CH}_2$, H^{B}), 7.28 (м, 1Н, $\text{NCH}=\text{CH}_2$, $J_{\text{H},\text{H}} = 8.8$ Гц), 7.94 (с, 1Н, H5 (Im)), 8.18 (с, 1Н, H4 (Im)), 9.49 (с, 1Н, H2 (Im)).

Ионные жидкости на основе 1,3-диалкилзамещенного имидазола, которые использовали как растворители в радикальной полимеризации и при получении композиций, синтезировали по методикам, описанным ранее [13, 16, 20, 23]. Они были охарактеризованы методами элементного анализа, спектроскопии ЯМР ^1H и ИК.

Полимеризация

При полимеризации в массе ионный мономер формулы ($\text{ViEtIm}^+\text{Y}^-$ с растворенным в нем ДАК загружали в стеклянную ампулу и дегазировали при комнатной температуре в вакууме 20 мин. Ампулу запаивали в вакууме и помещали в термостат. При полимеризации ($\text{ViEtIm}^+\text{Y}^-$ в обычном органическом растворителе или ионной жидкости раствор мономера с ДАК загружали в стеклянную ампулу, которую после трехкратного замораживания и вакуумирования запаивали в вакууме и помещали в термостат. Полимеризацию проводили при 60°C. Полимерные ионные жидкости очищали переосаждением из растворов в ацетоне в метанол ($\text{Y}^- = (\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$), из растворов в метаноле в хлороформ ($\text{Y}^- = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$, Br^-), из растворов в ДМФА в этилацетат ($\text{Y}^- = (\text{CN})_2\text{N}^-$), многократно промывали соответствующим осадителем и сушили нагреванием в вакууме. Сополимеры солей 1-винил-3-этилимидаолия с MMA и АН в массовом соотношении 6 : 4 синтезировали в присутствии ДАК (0.5 и 0.2 мас. % соответственно) при 60°C по аналогичной методике и использовали для формования пленок без дополнительной очистки. Пленки полимеров получали поливом 2–3%-ных растворов в выбранном растворителе на стеклянную, тефлоновую или целлофановую подложку с последующим медленным испарением растворителя при заданной тем-

пературе (от 20 до 70°C). Полученные пленки сушили в вакууме при комнатной температуре или 70°C.

Измерения

Логарифмическую вязкость определяли с использованием вискозиметра Оствальда при 25°C для растворов 0.05 г полимерных солей в 10.0 мл растворителя. ММ полимеров оценивали методом рассеяния света на фотогониодиффузометре "Fica" (Франция) в вертикально поляризованном свете при $\lambda = 546$ нм в диапазоне углов 30°–150° и температуре $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ в МЭК и метаноле. Инкремент показателя преломления определяли на рефрактометре с дифференциальной кюветой. Молекулярную массу $[(\text{ViEtIm})^+(\text{CN})_2\text{N}^-]_n$ оценивали методом седиментации на аналитической ультракентрифуге МОМ 3180 (Венгрия) при длине волны 546 нм и температуре $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ в ДМФА, используя оптику Филпота–Свенсона.

Спектры ЯМР ^1H снимали на спектрометре "Bruker AMX-400", ИК-спектры – на спектрофотометре "Nicolet Magna-750". Термомеханические исследования проводили на приборе УИР-70М при нагрузке 0.08 МПа и скорости нагревания образца 2.5 град/мин в интервале $-100\ldots+350^\circ\text{C}$. Динамический ТГА выполняли на дериватографе Q-1500 фирмы МОМ (Венгрия) при скорости нагревания на воздухе 5 град/мин.

Диэлектрические измерения проводили на приборе "Novocontrol Broadband Dielectric Spectrometer" с использованием анализатора Alpha и контролера температуры Quattro. Полимерные пленки помещали между латунными электродами с золотым покрытием и исследовали в диапазоне частот $50\text{--}10^6$ Гц при 20°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее сообщалось о синтезе поликатионов 1-винил-3-алкилимидазолия с различными анионами [8, 11, 12], однако такие полиэлектролиты подробно не были изучены и отсутствовали сведения об их получении радикальной полимеризацией в ионной среде. В рамках настоящего исследования нами синтезированы четыре ионных виниловых мономера, а именно, соли 1-винил-3-этилимидазолия с анионами Br^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$,

$(\text{CN})_2\text{N}^-$, CF_3SO_3^- , причем две последних получены впервые.

Была изучена радикальная полимеризация таких мономеров в массе и растворе в присутствии 0.2–1.0 мас. % ДАК при 60°C (табл. 1). В качестве реакционной среды использовали как обычные органические растворители (этанол, хлороформ, ацетон, ДМФА), так и ионные, имеющие те же анионы, что и указанные выше мономеры. В ходе полимеризации в хлороформе и этаноле образующиеся полимерные соли выпадают из раствора (в спирте только полимерные ионные жидкости с анионом $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$). В то же время в ацетоне, ДМФА и ионных жидкостях полимеризация протекает в гомогенных условиях на всем протяжении реакции.

Следует отметить, что полимеризация в массе приводит к образованию полимеров с очень высокой вязкостью (η_{\log} до 6.50 дл/г) (табл. 1, опыты 1, 2, 14). При радикальной полимеризации в растворе выход и η_{\log} полимерных ионных жидкостей существенно зависят от природы реакционной среды. Так, полимерная соль с анионом $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, полученная в этаноле с 0.5 мас. % ДАК за 8 ч, имеет очень низкую ММ ($\eta_{\log} = 0.09$ дл/г), что свидетельствует о реакции передачи цепи на этот растворитель (табл. 1, опыт 3). При увеличении количества инициатора до 1 мас. % полимер не образуется (опыт 4). Полимерные ионные жидкости с высоким выходом 58 и 66% и $\eta_{\log} = 0.78$ и 0.49 дл/г соответственно были получены в хлороформе (табл. 1, опыты 5, 6). Эти значения ниже у полимеров, синтезированных в ацетоне за большее время реакции (табл. 1, опыты 7, 8). Полимерные соли с анионом CF_3SO_3^- в хлороформе и ацетоне образуются с высоким выходом (83–91%) и очень высокой молекулярной массой ($M_w = 1840000$) (табл. 1, опыты 10–12).

При сопоставлении эффективности различных по природе растворителей установлено, что в отличие от реакции в обычных растворителях в ионных жидкостях образуются полимеры, по молекулярной массе приближающиеся к соответствующим полимерам, полученным в блоке. Например, полимерная соль $[(\text{ViEtIm})^+(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-]_n$, синтезированная в ионной жидкости ($\text{Me-BuIm})^+(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, имеет $\eta_{\log} = 2.29$ дл/г и $M_w = 51300$ (табл. 1, опыт 9). Относительно невы-

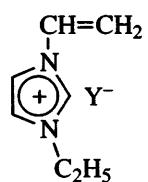


Таблица 1. Радикальная полимеризация ионных мономеров формулы $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+ \text{Y}^-$ ($T = 60^\circ\text{C}$, соотношение мономер : растворитель = 1 : 1 г/мл, время реакции 4 ч, в опытах 3 – 8 ч; в опытах 7, 15 и 19 – 6 ч)

Опыт, №	Растворитель	[ДАК], мас. %	Полимерная ионная жидкость	
			выход, %	η_{\log}^* , дЛ/г ($M_w \times 10^{-3}$)
$\text{Y}^- = (\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$				
1	–	0.2	51	3.75 (58.8)
2	–	0.5	62	3.65
3	Этанол	0.5	39	0.09
4	Этанол	1.0	–	–
5	Хлороформ	0.5	58	0.78
6	Хлороформ	1.0	66	0.49
7	Ацетон	0.5	48	0.45
8	Ацетон	1.0	57	0.41 2.29
9	$(\text{MeBuIm})^+ (\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$	0.5	55	(51.3)
$\text{Y}^- = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$				
10	Хлороформ	0.5	89	1.43
11	Хлороформ	1.0	91	2.11 (1840)
12	Ацетон	1.0	83	2.27
13	$(\text{MeBuIm})^+ \text{CF}_3\text{SO}_3^-$	0.5	85	2.85
$\text{Y}^- = (\text{CN})_2\text{N}^-$				
14	–	0.2	61	6.50
15	ДМФА	0.5	10	1.24
16	ДМФА	1.0	60	1.50 (21.0)
17	$(\text{MeBuIm})^+ (\text{CN})_2\text{N}^-$	0.5	59	5.0 (1130**)
$\text{Y}^- = \text{Br}^-$				
18	Хлороформ	0.5	Гель	–
19	Этанол	0.5	63	1.32
20	Этанол	1.0	32	0.83

* В опытах 1–9 η_{\log} измерена в ацетоне, в опытах 10–13 и 19, 20 – в метаноле, в опытах 14–17 – в ДМФА.

** M_z измерена методом седиментации.

сокие ММ таких полимерных ионных жидкостей можно объяснить стерическими препятствиями, создаваемыми объемным анионом при полимеризации. Логарифмическая вязкость $[(\text{ViEtIm})^+(\text{CN})_2\text{N}^-]_n$, полученного в среде $(\text{MeBuIm})^+(\text{CN})_2\text{N}^-$, достигает

5.0 дЛ/г, в то время как она не превышает 1.50 дЛ/г при синтезе в ДМФА, а M_w полимеров составляют 113.0×10^4 и 2.1×10^4 соответственно (табл. 1, опыты 16, 17). Согласно литературным данным, высокие ММ и повышение скорости радикальной

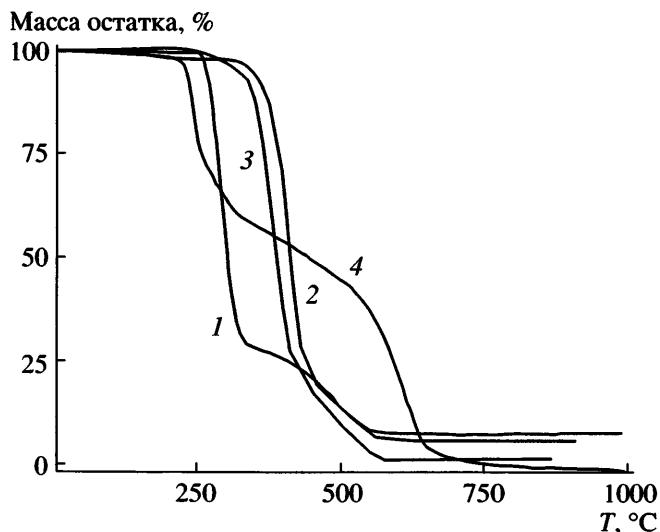


Рис. 1. Кривые ТГА на воздухе образцов $[(\text{ViEtIm})^+\text{Y}^-]_n$ с $\text{Y}^- = \text{Br}^-$ (1), $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ (2), CF_3SO_3^- (3) и $(\text{CN})_2\text{N}^-$ (4).

полимеризации в ионных жидкостях связаны с сильным влиянием ионных сред на реакции роста (уменьшение энергии активации) и обрыва цепи (увеличение вязкости реакционной системы – гель-эффект) [24]. Можно предположить, что указанные факторы справедливы и для полимеризации ионных мономеров.

Нами были исследованы тепло- и термостойкость полимерных солей и показано, что природа аниона сильно влияет на их термические характеристики. По данным термомеханического анализа полимерных ионных жидкостей, температура стеклования $[(\text{ViEtIm})^+\text{Y}^-]_n$ составляет 19°C ($\text{Y}^- = (\text{CN})_2\text{N}^-$), 60°C ($\text{Y}^- = (\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$), 173°C ($\text{Y}^- = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$) и 235°C ($\text{Y}^- = \text{Br}^-$). В порядке возрастания термостойкости (ТГА на воздухе) в зависимости от природы анионов полимеры образуют следующий ряд: $(\text{CN})_2\text{N}^- < \text{Br}^- < \text{CF}_3\text{SO}_3^- < (\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ (рис. 1). Температура начала разложения наиболее термостойкого полимера с анионом $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ составляет 360°C (рис. 1, кривая 2).

Твердые полимерные электролиты на основе солей имидазолия имеют ряд преимуществ по сравнению с жидкими – они безопасны, стабильны, работают в широком интервале температур, в том числе и при повышенных температурах [8].

Нами была изучена ионная проводимость синтезированных полимерных солей и их композиций с ионными жидкостями при разных частотах (табл. 2). Следует отметить, что полимерные ионные жидкости с анионами CF_3SO_3^- и $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ образуют прозрачные твердые пленки, в то время как из полимера с анионом $(\text{CN})_2\text{N}^-$ формируется каучукоподобный материал, характеризующийся существенно более высокой σ (табл. 2, опыты 1–3). Известно, что электропроводность возрастает с увеличением частоты тока. Как нами было установлено, наибольшая проводимость для полимерных ионных жидкостей составляет 1.5×10^{-5} См/см при 10^6 Гц (табл. 2, опыт 3). С целью достижения более высокой проводимости в синтезированные полимерные соли вводили ионную жидкость аналогичного строения, хорошо совмещающуюся с такими полимерами. Образующиеся композиты могут быть использованы при формировании электропроводящих гелей, в которых роль полимерной матрицы выполняет полимерная ионная жидкость, а жидкого электролита – ионная жидкость. Наши исследования показали, что при совмещении полимерных ионных жидкостей и индивидуальных жидких солей образуются полимерные гели с очень высокой ионной проводимостью, при этом количество вводимой таким способом ионной жидкости не превышает 25 мас. %. (При большем содержании ионной жидкости в полимере формируются липкие пленки.)

Для улучшения механических характеристик пленок были синтезированы сополимеры солей 1-винил-3-этилимидазолия с акриловыми мономерами (ММА и АН) с оптимальным массовым соотношением звеньев 6 : 4 (табл. 2, опыты 4, 7). Интересно отметить, что сополимер $(\text{ViEtIm})^+(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ и MMA с $\eta_{\text{лог}} = 2.77$ дL/g (ацетон) имеет ту же проводимость, что и соответствующий гомополимер 1-винил-3-этилимидазолия (табл. 2, опыты 1, 4). При этом сополимер $(\text{ViEtIm})^+(\text{CN})_2\text{N}^-$ и АН с $\eta_{\text{лог}} = 3.35$ дL/g (ДМФА) характеризуется намного меньшей ионной проводимостью по сравнению с полимерной солью (табл. 2, опыты 3, 7). При добавлении в сополимеры ионных жидкостей с высокой σ формируются прозрачные эластичные пленки, содержащие до 25 мас. % солей с анионами $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$,

Таблица 2. Ионная проводимость полимерных ионных жидкостей и их композиций при 20°C

Опыт, №	Полимерная ионная жидкость		Ионная жидкость*	σ (См/см) на частоте, Гц		
	катион	анион		50	10 ³	10 ⁶
1	Гомополимер 1-винил-3-этилимидаэолия	(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻	—	1.27 × 10 ⁻¹⁰	4.60 × 10 ⁻¹⁰	7.65 × 10 ⁻⁸
2		CF ₃ SO ₃ ⁻	—	6.52 × 10 ⁻¹¹	3.47 × 10 ⁻¹⁰	1.83 × 10 ⁻⁸
3		(CN) ₂ N ⁻	—	2.09 × 10 ⁻⁶	5.30 × 10 ⁻⁶	1.51 × 10 ⁻⁵
4	Сополимер 1-винил-3-этилимидаэолия и MMA (6 : 4)	(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻	—	4.84 × 10 ⁻¹¹	2.39 × 10 ⁻¹⁰	6.23 × 10 ⁻⁸
5		(MeBuIm) ⁺ (CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻ (25)	1.43 × 10 ⁻⁷	1.78 × 10 ⁻⁷	1.34 × 10 ⁻⁶	
6		(MeEtIm) ⁺ BF ₄ ⁻ (25)	1.72 × 10 ⁻⁷	2.13 × 10 ⁻⁷	1.64 × 10 ⁻⁶	
7	Сополимер 1-винил-3-этилимидаэолия и АН (6 : 4)	(CN) ₂ N ⁻	—	2.55 × 10 ⁻¹¹	8.32 × 10 ⁻¹¹	1.24 × 10 ⁻⁸
8		(MeEtIm) ⁺ (CN) ₂ N ⁻ (15)	3.23 × 10 ⁻¹⁰	5.34 × 10 ⁻¹⁰	1.95 × 10 ⁻⁶	

* В скобках приведено содержание ионной жидкости, мас. %.

BF₄⁻ и (CN)₂N⁻ (табл. 2, опыты 5, 6, 8). Как и следовало ожидать, ионная проводимость таких композиций значительно возрастает и достигает 10⁻⁶ См/см. Так как электропроводность композиции очень сильно зависит от электрических характеристик электролита, направленный поиск новых ионных жидкостей с повышенной ионной проводимостью будет продолжен.

Авторы выражают благодарность Л.В. Дубровиной и Г.И. Тимофеевой за определение молекулярных масс полимерных ионных жидкостей, Л.И. Комаровой за ИК-спектральный анализ и М.И. Бузину за ТГА полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Carlin R.T., Fuller J. // Chem. Commun. 1997. № 15. P. 1345.
- Fuller J., Breda A.C., Carlin R.T. // J. Electroanal. Chem. 1998. V. 459. P. 29.
- Noda A., Watanabe M. // Electrochim. Acta. 2000. V. 45. № 8. P. 1265.
- Susan Md.H., Kaneko T., Noda A., Watanabe M. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. № 13. P. 4976.
- Tiyapiboonchaiya C., MacFarlane D.R., Sun J., Forsyth M. // Macromol. Chem. Phys. 2002. V. 203. № 13. P. 1906.
- Zhou D.Z., Spinks G.M., Wallace G.G., Tiyapiboonchaiya C., MacFarlane D.R., Forsyth M., Sun J. // Electrochim. Acta. 2003. V. 48. № 14. P. 2355.
- Hirao M., Ito K., Ohno H. // Electrochim. Acta. 2000. V. 45. № 8. P. 1291.
- Ohno H. // Electrochim. Acta. 2001. V. 46. № 10. P. 1407.
- Washiro S., Yoshizawa M., Nakajima H., Ohno H. // Polymer. 2004. V. 45. № 4. P. 1577.
- Ding S., Tang H., Radosz M., Shen Y. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2004. V. 42. № 22. P. 5794.
- Marcilla R., Blazquez J.A., Rodriguez J., Pomposo J.A., Mecerreyres D. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2004. V. 42. № 1. P. 208.
- Marcilla R., Blazquez J.A., Fernandez R., Grande H., Pomposo J.A., Mecerreyres D. // Macromol. Chem. Phys. 2005. V. 206. № 2. P. 299.
- Выгодский Я.С., Мельник О.А., Лозинская Е.И., Шаплов А.С. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 4. С. 598.
- Выгодский Я.С., Мельник О.А., Лозинская Е.И., Шаплов А.С. // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 4. С. 704.
- Vygodskii Ya.S., Lozinskaya E.I., Shaplov A.S. // Macromol. Rapid Commun. 2002. V. 23. № 12. P. 676.
- Vygodskii Ya.S., Lozinskaya E.I., Shaplov A.S., Lyssenko K.A., Antipin M.Yu., Urman Ya.G. // Polymer. 2004. V. 45. № 15. P. 5031.
- Lozinskaya E.I., Shaplov A.S., Vygodskii Ya.S. // Eur. Polym. J. 2004. V. 40. № 9. P. 2065.
- Wasserscheid P., Welton T. Ionic Liquids in Synthesis. Weinheim: Wiley, 2003.

19. Nockemann P., Binnemans K., Driesen K. // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 415. P. 131.
20. Bonhote P., Dias A.P., Papageorgiou N., Kalyanasundaram K., Gratzel M. // Inorg. Chem. 1996. V. 35. № 5. P. 1168.
21. MacFarlane D.R., Golding J., Forsyth S., Forsyth M., Deacon G.B. // Chem. Commun. 2001. № 16. P. 1430.
22. MacFarlane D.R., Forsyth S., Golding J., Deacon G.B. // Green Chem. 2002. V. 4. № 10. P. 444.
23. Wilkes J.S., Levinsky J.A., Wilson R.A., Hussey Ch.L. // Inorg. Chem. 1982. V. 21. № 3. P. 1263.
24. Harrisson S., Mackenzie S.R., Haddleton D.M. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 14. P. 5072.

Synthesis and Ionic Conductivity of Polymer Ionic Liquids

Ya. S. Vygodskii^a, O. A. Mel'nik^a, A. S. Shaplov^a, E. I. Lozinskaya^a,
I. A. Malyshkina^b, and N. D. Gavrilova^b

^a Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

^b Faculty of Physics, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia
e-mail: yasvyg@ineos.ac.ru

Abstract—Four vinyl monomers containing a covalently bonded cation ethylimidazolium and various anions Br⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, (CN)₂N⁻, and CF₃SO₃⁻ have been synthesized. High-molecular-mass polymers (M_w up to 1.84×10^6) having the structure of ionic liquids have been prepared via the free-radical polymerization of 1-vinyl-3-ethylimidazolium in bulk and molecular and ionic solvents. The thermal stability and heat resistance of the resulting polymer salts have been estimated. It has been demonstrated that the thermal characteristics of these salts significantly depend on the nature of anions. The glass-transition temperatures of the polymers range from 19 to 235°C. The ionic conductivity of the polymer salts and their compositions with individual ionic liquids has been studied in the frequency range 50–10⁶ Hz. The highest conductivity (1.5×10^{-5} S/cm) is exhibited by the polymer containing the (CN)₂N⁻ anion.