

УДК 541.64:542.952

Синтез полимеров в ионных жидкостях

Я. С. Выгодский, Е. И. Лозинская, А. С. Шаплов

ЯКОВ СЕМЕНОВИЧ ВЫГОДСКИЙ — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией конденсационных полимеров Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН). Область научных интересов: химия полимеров, полигетероарилены, кардовые полимеры, сверхкритические среды и ионные жидкости в синтезе полимеров.

ЕЛЕНА ИОСИФОВНА ЛОЗИНСКАЯ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории конденсационных полимеров ИНЭОС РАН. Область научных интересов: ионные жидкости и их использование в химии полимеров.

АЛЕКСАНДР СЕРГЕЕВИЧ ШАПЛОВ — младший научный сотрудник лаборатории конденсационных полимеров ИНЭОС РАН. Область научных интересов: ионные жидкости и их использование в химии полимеров.

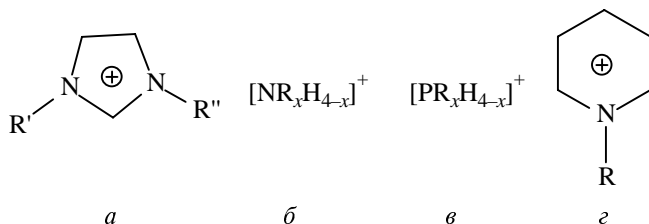
119991 Москва, ул. Вавилова, д.28, ИНЭОС РАН, тел.(095)135-92-44, E-mail yasvyg@ineos.ac.ru

Введение

Замена токсичных, взрывоопасных и агрессивных реакционных сред на альтернативные, а именно, сверхкритические (H_2O , CO_2) или ионные жидкости является одним из активно развиваемых в последние годы подходов к решению экологической проблемы, связанной с пагубным влиянием традиционных растворителей на окружающую природу.

Ионные жидкости (ИЖ) — это соли органических кислот, жидкие при комнатной или близкой к ней температуре. В состав ИЖ входит объемистый органический катион: 1,3-диалкилимидазолий (а), алкиламмоний (б), алкилфосфоний (в), N-алкилпиридиний (г) и др. и неорганический или органический анион:

Катионы:



Анионы:

неорганические — NO_3^- , NO_2^- , BF_4^- , PF_6^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , SbF_6^- ;

органические — CF_3COO^- , CF_3SO_3^- , $\text{C}_3\text{F}_7\text{COO}^-$, CH_3COO^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$.

Сведения о методах синтеза, физико-химических свойствах и применении ионных растворителей обобщены в ряде монографий [1, 2] и обзоров [3–8]. Интерес к новому классу растворителей неуклонно растет. Об этом, в частности, свидетельствует увеличение числа публикаций по данной тематике: только за пер-

вую половину 2003 г. их было в 100 раз больше, чем за весь 1998 г. [8].

Повышенное внимание к ИЖ обусловлено наличием у них следующих специфических свойств:

1. Широкий интервал жидкого состояния ($> 300\text{ }^\circ\text{C}$) и низкие температуры плавления ($T_{\text{пл}} < 100\text{ }^\circ\text{C}$).
2. Высокая удельная электропроводность.
3. Хорошая растворяющая способность по отношению к разнообразным неорганическим, металлоорганическим и органическим соединениям и полимерам природного и синтетического происхождения.
4. Каталитическая активность, обуславливающая повышение селективности органических реакций и выхода целевого продукта [9].
5. Нелетучесть, возможность многократного использования.
6. Негорючесть, невзрывоопасность, нетоксичность [10] и обусловленное этим отсутствие вредного воздействия на окружающую среду.
7. Безграничные возможности в направленном синтезе ИЖ с заданными свойствами.

Качества 3 и 4 делают ионные растворители особенно привлекательными в синтезе полимеров.

До конца прошлого века применение ИЖ (в основном это были чувствительные к влаге галогеналюминатные органические соли) в химии высокомолекулярных соединений (ВМС) ограничивалось полимеризацией олефинов (этилена, пропилена, н-бутилена-1) в присутствии катализаторов Циглера–Натта и Ni-катализаторов, а также электрохимическим синтезом электропроводных полимеров (политиофен, полипиррол и др.) [1, 6, 8].

В начале 90-х годов были синтезированы атмосферо- и влагустойчивые ИЖ на основе катионов 1-этил-3-метилимидазола (EMIm^+), 1-бутил-3-метилимидазола (BMIm^+) и фторсодержащих анионов BF_4^- ,

PF_6^- [11–13]. Устойчивость к гидролизу и химическая инертность этих органических солей наряду с коммерческой доступностью [14] в значительной степени способствовали резкой интенсификации исследований в области полимерного синтеза с применением ИЖ.

За последние 5 лет в альтернативных растворителях проведены различные полимеризационные и поликонденсационные процессы. С помощью ИЖ возможна направленная модификация свойств полимеров: они пластифицируют полиметилметакрилат (ПММА) [15, 16], влияют на порообразование и электропроводность в процессе создания функциональных полимерных материалов (мезопористых кремнийсодержащих гелей [17, 18], твердых и гелевых электролитов [19–24], электропроводящих пленок [25], координационных полимеров [26], макропористых мембран [27], светоиспускающих элементов [28]). Еще одно интересное и перспективное направление — синтез полимерных «ионных жидкостей» из мономеров, содержащих фрагменты ИЖ [22, 29–32].

Использование ионных растворителей в синтезе и модификации полимеров обсуждалось на нескольких секциях последнего 227 съезда Американского Химического Общества (28 марта—1 апреля 2004 г.) [33].

Цель настоящего обзора — анализ данных, связанных с применением ионных растворителей в синтезе ВМС, оценка влияния ионной природы растворителя на процессы формирования и свойства полимеров.

Полимеризация в ионных средах

Радикальная полимеризация

Свободно-радикальная полимеризация — один из основных промышленных процессов получения винильных полимеров. Закономерности этой реакции в ионных средах изучены на примере полистирола (ПС) [34, 35], ПММА [34–39] и их сополимеров [40]. Роль реакционной среды чаще всего выполняли гидрофобные ИЖ, такие как $(\text{BMIm})\text{PF}_6$ [34–38], $(\text{EMIm})\text{CF}_3(\text{SO}_2)_2\text{N}$ и $(\text{B}_2\text{Im})\text{SbF}_6$ [39], а в качестве инициатора использовали пероксид бензоила (ПБ) или 2,2-азо(бис-изобутиронитрил) (АИБН).

Хонг и др. [34, 35] сопоставили результаты полимеризации стирола и метилметакрилата (ММА) в $(\text{BMIm})\text{PF}_6$ с данными, полученными при изучении соответствующих реакций в бензоле. При прочих одинаковых условиях степень полимеризации полимеров, синтезированных в ИЖ, почти на порядок выше, чем в среде молекулярного органического растворителя. Кроме этого, в ионной среде скорость реакции в несколько раз превышает скорость полимеризации в бензоле.

Большие молекулярные массы и высокие скорости процесса, особенно в случае ММА, объясняют уменьшением вероятности побочных реакций в органических солях [34]. Относительно высокие вязкости ИЖ и ограниченная растворимость полимеров в такой среде приводят к диффузионно-контролируемому обрыву цепи. В ходе процесса полимерные цепи сворачиваются в клубки, содержащие молекулы мономера, в результате доступ макрорадикалов друг к другу существенно ограничен. В результате снижается вероятность обрыва цепи за счет диспропорционирования или рекомбинации.

Несмотря на то что ПС и ПММА не растворимы в реакционной среде, по полидисперсности такие полимеры не отличаются от продуктов полимеризации в растворе ($\overline{M}_w / \overline{M}_n = 2,04 \pm 3,63$ и $1,91 \pm 2,05$ для ПС и ПММА соответственно). ПС и ПММА, синтезированные в ИЖ, имеют такую же микроструктуру, что и соответствующие полимеры, полученные в бензоле.

Бентон и Бразель [36], сопоставив результаты полимеризации ММА в ионной среде $(\text{BMIm})\text{PF}_6$ и метаноле, установили, что в ИЖ достигаются намного большие значения молекулярной массы, чем в метаноле, при этом полидисперсность полимера изменяется незначительно. Однако скорость реакции в метаноле выше, чем в ионной среде. Совокупность этих данных свидетельствует о том, что время жизни радикалов в ионной среде больше, чем в сильно полярных растворителях.

Исследована кинетика радикальной полимеризации в ИЖ при 25–60 °С [37, 38]. Для расчета констант скоростей роста k_p и обрыва полимерной цепи k_o был использован метод лазерно-импульсной полимеризации. Раствор ММА в $(\text{BMIm})\text{PF}_6$, содержащий фотoinициатор, облучали с целью образования свободных радикалов лазером с равномерной подачей импульсов. Рост цепи происходил в «темновом» периоде. Значения k_p и k_o были рассчитаны по формулам (1) и (2), соответственно:

$$n = k_p[\text{MMA}]t \quad (1)$$

где n — степень полимеризации; t — интервал между импульсами, и

$$P_w v_p = k_p^2 / k_o^m [\text{MMA}]^2 (3 - \delta) \quad (2)$$

где P_w — средневесовая степень полимеризации; v_p — скорость полимеризации; δ — вклад диспропорционирования в суммарный процесс обрыва цепи.

При этом k_p не зависит от типа инициатора и частоты импульсов, но очень сильно изменяется с температурой реакции и концентрацией ИЖ в смеси мономер/растворитель. При повышении температуры на 20 °С k_p возрастает более чем в 1,5 раза. При увеличении содержания ИЖ от 0 до 60% (мас.) наблюдается пропорциональное увеличение k_p . Когда доля ИЖ в смеси составляет 50%, k_p в 2 раза выше, чем при полимеризации в массе.

Таким образом, в ионной среде наблюдается ускорение реакции роста цепи, что вызвано присутствием растворителя. Из обычных растворителей подобное влияние на процесс полимеризации наблюдали в диметилсульфоксиде (70% (мас.)) — 80%-е увеличение k_p по сравнению с полимеризацией в массе [41]. Показано, что при увеличении концентрации ионного растворителя от 20 до 50% энергия активации процесса роста цепи уменьшается с 22,1 до 20,4 кДж/моль, а предэкспоненциальный множитель остается постоянным ($2,4 \cdot 10^6$ л/(моль · с)). Эти данные согласуются с гипотезой, которая объясняет увеличение k_p стабилизацией в сильно полярных средах промежуточных заряженных соединений, образующихся при переносе электрона от мономера к макрорадикалу и наоборот.

Однако отмечаемое выше двукратное увеличение k_p при полимеризации в $(\text{BMIm})\text{PF}_6$ недостаточно велико для адекватного объяснения почти 10-кратного

увеличения суммарной скорости процесса [34, 35]. При этом k_0 обратно пропорциональна содержанию ИЖ (0÷60% (мас.)) в смеси с ММА. Хонг и др. [34] при изучении свободно-радикальной полимеризации стирола и ММА предположили, что уменьшение k_0 связано с увеличением доли ионного растворителя и, как следствие, ростом вязкости системы ИЖ/ММА. Рассчитанные значения k_0 действительно строго соответствуют [38] вязкости смесей ИЖ/ММА:

$$k_0^m = 4,4 \cdot 10^7 (\eta)^{-0,9}.$$

Таким образом, высокие молекулярные массы и рост скорости формирования ВМС, наблюдаемые при радикальной полимеризации в ИЖ, объясняются сильным влиянием ионных сред как на процессы роста (понижение энергии активации), так и обрыва полимерной цепи (увеличение вязкости среды — гелевый эффект).

Известно [4, 6], что физико-химические свойства жидких органических солей зависят от строения катиона (симметрии, длины алкильных заместителей, наличия гидрофобных групп) и от природы аниона (степени локализации заряда, способности к образованию координационных связей). В большинстве исследований полимерного синтеза ассортимент ИЖ был ограничен соединениями на основе 1-алкил-3-метилимидазолия и фторсодержащих анионов, таких как BF_4^- , PF_6^- .

Нами [39] было впервые изучено влияние природы ИЖ на закономерности свободно-радикальной полимеризации ММА. Были использованы ИЖ различного строения: с асимметричным катионом $(\text{C}_n\text{MIm})^+$, где $n = 2\div 7$, симметричным катионом $(\text{B}_2\text{Im})^+$ и рядом анионов: $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , HSiF_6^- , CH_3COO^- , Br^- , HSO_4^- . Установлено, что ММА растворяется только в ИЖ с $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- и CH_3COO^- . Реакционная масса по окончании процесса представляла собой как прозрачные, так и непрозрачные твердые растворы ПММА в органической соли, которую удаляли осаждением полимера в метанол.

Во всех испытанных ИЖ за исключением $(\text{B}_2\text{Im})^+\text{CH}_3\text{COO}^-$, в которой полимер выпадает из раствора в процессе синтеза, скорость полимеризации и выход (90—98%) оказались намного выше, чем при полимеризации ММА в бензоле.

Длина алкильного радикала в ИЖ с несимметричным строением катиона существенно влияет на образование полимера: с увеличением числа атомов углерода в алкиле от 3 до 7 наблюдали почти двукратное уменьшение логарифмической вязкости η_{ln} .

В ряду ионных растворителей, содержащих один и тот же катион $(\text{B}_2\text{Im})^+$, но разные анионы (BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^-), наблюдается уменьшение молекулярной массы ПММА. Полиметилметакрилат с наиболее высокой $\overline{M}_w = 5130000$ и полидисперсностью 1,79 получен в среде $(\text{B}_2\text{Im})\text{BF}_4^-$.

Контролируемая радикальная полимеризация с переносом атома (ATRP) — один из эффективных способов управления ростом полимерной цепи, позволяющих получать полимеры с заданной молекулярной массой (от 200 до 20 000 000), узким молекулярно-массовым распределением (ММР).

($1,05 < \overline{M}_w / \overline{M}_n < 1,50$) и различной архитектурой макромолекул (блок-сополимеры, градиентные, звездообразные, сверхразветвленные и др.) [42, 43]. В методе используют каталитическую систему, содержащую комплекс переходного металла с полидентатным азотным лигандом (ароматический или алифатический амин). В установлении контроля над процессом формирования полимеров решающую роль играют количество катализатора и его растворимость в реакционной среде.

Первое сообщение об использовании ИЖ в качестве растворителя в синтезе ВМС по механизму ATRP появилось в 2000 г. [44]. Полимеризацию ММА в среде $(\text{B}_2\text{Im})\text{PF}_6$ проводили в присутствии катализатора $(\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}/\text{N}$ -пропил-2-пиридилметанимин), растворимого в ионной среде при комнатной температуре. В то же время его смесь с органическими растворителями, такими как толуол, становилась гомогенной лишь при температурах близких к температуре реакции (90 °С). В качестве инициатора использовали этил-2-бромизобутират. Растворимость мономера и образующегося полимера в ионной среде обеспечивает полимеризацию ММА в гомогенных условиях.

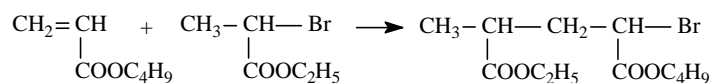
Установлено, что в $(\text{B}_2\text{Im})\text{PF}_6$ скорость реакции выше, а оптимальная температура реакции ниже, чем при полимеризации в органических растворителях или блоке. Образующийся ПММА экстрагируют толуолом, при этом практически весь катализатор остается в ИЖ (содержание катализатора в продукте — $3,4 \cdot 10^{-3}\%$). Конверсия мономера в зависимости от условий полимеризации составляет 45÷90%, $\overline{M}_n = 6420\div 15500$, $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1,3\div 1,45$.

Изучено влияние природы аниона, входящего в состав имидазолсодержащей ИЖ, на активность каталитических систем $(\text{CuCl}_2, \text{FeCl}_2, \text{FeBr}_2)$ в ATRP ММА [45]. В комбинации с $(\text{B}_2\text{Im})^+$ катионом использовали Br^- , Cl^- , AlCl_4^- , HCO_3^- , додецилсульфатный и дибутилфосфонатный анионы. Инициатором полимеризации был 2-бромизобутират. Оказалось, что FeBr_2 и FeCl_2 эффективно катализируют полимеризацию ММА в отсутствие какого-либо органического лиганда, тогда как с CuCl_2 органический лиганд необходим, если ИЖ содержит галогенидный или карбонатный анион.

При полимеризации ММА под действием смеси АИБН, CuCl_2 и бипиридила во фторсодержащих ИЖ с различной длиной алкильного заместителя в катионе 1-алкил-3-метилимидазолия (массовое соотношение ММА/ИЖ = 1 : 3) в $(\text{B}_2\text{Im})\text{PF}_6$ и $(\text{C}_{12}\text{MIm})\text{BF}_4$ при 60—90 °С протекает [46, 47] хорошо контролируемая ATRP, на что указывает узкое ММР ($\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1,08\div 1,33$) и $\overline{M}_n > 2 \cdot 10^4$.

Известно [48], что система АИБН/ CuCl_2 /бипиридил не инициирует «живую» радикальную полимеризацию ММА в блоке. Авторы [46, 47] отмечают хорошую растворимость каталитического комплекса в ИЖ и уменьшение необходимого количества CuCl_2 для протекания контролируемой полимеризации по сравнению с ATRP в обычных органических растворителях. Таким образом, наблюдается четкая зависимость между механизмом полимеризации и растворяющей способностью ионных жидкостей по отношению к катализатору.

1. Иницирование



2. Образование радикалов

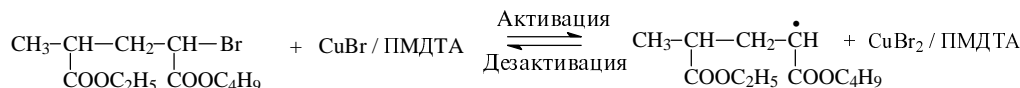
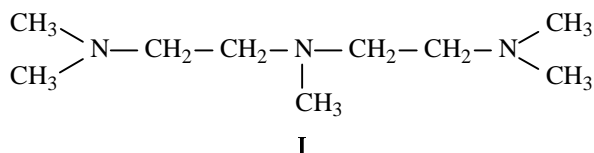


Схема 1

В то время как ПММА растворим в (BIm)PF₆ и (C₁₂MIm)BF₄ вплоть до 80%-й конверсии мономера, при использовании (BIm)BF₄ полимер с $\overline{M}_n = 5 \cdot 10^3$ теряет растворимость уже при конверсии 9,8%, а далее радикальная полимеризация протекает уже в неконтролируемом режиме.

Изучена полимеризация акрилатов в среде (BIm)PF₆ [49]. Растворимость акрилатов в этой ИЖ уменьшается с ростом длины спиртового остатка акрилата следующим образом: метилакрилат (МА) полностью растворим, бутилакрилат (БА) — на 40%, гексилакрилат (ГА) — на 10%, додецилакрилат (ДА) практически не растворяется. В качестве каталитической системы использовали растворимый в ИЖ комплекс Cu^IBr/пентаметилдиэтилентриамин (ПМДТА) I.



Инициатором был этил-2-бромпропионат с 40%-й растворимостью в этой ионной среде. Образующийся при комнатной температуре ПМА растворим в реакционной среде. По окончании реакции полимер выделяют экстракцией из ИЖ хлороформом. \overline{M}_n полученного в таких условиях ПМА составляет 1010±2780, $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1,12 \div 1,24$.

АТРП БА проводили при комнатной температуре и энергичном перемешивании реакционной системы, состоящей из двух фаз, одна из которых представляет собой ИЖ, в которой растворено 40% мономера, 99,9% катализатора, 40% инициатора, а вторая содержит 60% мономера и 60% инициатора. Особенность полимеризации БА в гетерогенных условиях состоит в том, что рост макромолекул происходит исключительно в ИЖ, содержащей катализатор. ПБА практически не смешивается с ИЖ, но растворяется в ее смеси с мономером. В ходе реакции концентрация мономера в ИЖ уменьшается, следствием чего является ухудшение растворимости в ней образующегося полимера. При конверсиях в 60% и выше макромолекулы в основном концентрируются во второй (органической) фазе. В ИЖ снижается вероятность обрыва цепи пу-

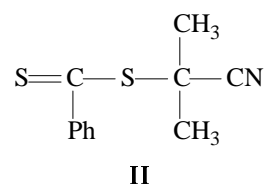
тем диспропорционирования и уменьшается возможность дезактивации растущих макромолекул по механизму АТРП (схема 1).

ПБА, выпадающий в ходе реакции в осадок, не содержит примесей катализатора и при конверсии 92% имеет $\overline{M}_n = 5220$ и $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1,15$.

Экспериментальные данные, полученные при полимеризации плохо растворимых мономеров ГА и ДА, в значительной степени отличаются от рассчитанных для АТРП, что свидетельствует о каком-то ином механизме процесса.

Таким образом, в гетерогенной АТРП происходит саморегулирование реакционной системы, следствием чего является снижение вероятности побочных реакций. При этом ограниченная растворимость мономеров в ИЖ не препятствует их полимеризации.

Радикальная полимеризация с передачей цепи по механизму присоединения—фрагментации (RAFT) относится к новым и наиболее универсальным методам «живой» полимеризации. Эффективность RAFT в ионных средах впервые была изучена в работах [50, 51]. Процесс протекает с участием дитиокарбонильного соединения 2-(2-цианопрпил)дитиобензоата II.

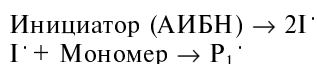


которое обратимо реагирует с растущим радикалом P₁[•] (P_m[•]) с образованием промежуточного радикального соединения 2 или (2'). Затем 2 (2') распадается на новое дитиокарбонильное соединение 3 (3') и R[•] (P₁[•]) (схема 2).

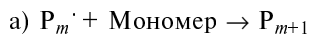
Если концентрация растущих цепей сохраняется низкой по отношению к концентрации дитиокарбонильных соединений с прикрепленными полимерными цепями 3 (3'), то число реакций, приводящих к обрыву цепи, уменьшается.

Полимеризацию МА, ММА и стирола проводили при 60 °С в инертной атмосфере в ионных растворителях с различным строением катиона 1,3-диалкилимидазолия [(C_nMIm)PF₆, где n = 4, 6, 8] при массовом соотношении мономер/растворитель = 1 : 1.

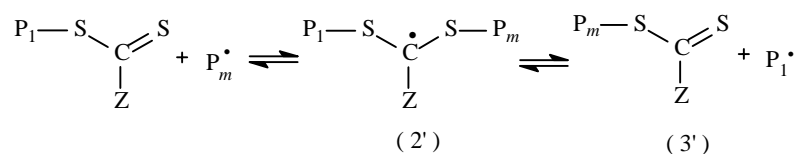
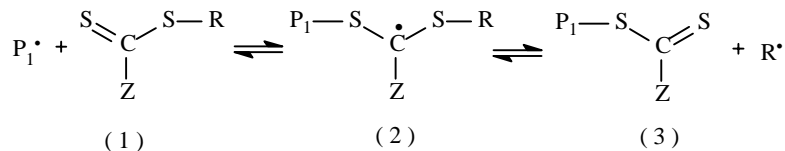
1. Иницирование



2. Рост цепи



б)



3. Рекомбинация

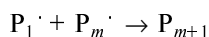


Схема 2

Из-за плохой растворимости в ИЖ полистирол (ПС) выпадает из реакционной массы на начальной стадии полимеризации, что препятствует росту его молекулярной массы. Напротив, поскольку ПМА и ПММА полностью растворимы в ИЖ, конверсия при полимеризации соответствующих мономеров достигает высоких значений. Скорость процесса в ИЖ выше, чем в обычном органическом растворителе (толуоле), что согласуется с данными об ускорении свободнорадикальной полимеризации [36–39] и ATRP в ионных средах [44].

Исследовано влияние природы 1-алкил-3-метил-имидазолия на образование полимеров. С увеличением длины алкильного хвоста в $(\text{C}_n\text{MIm})^+$ наблюдается рост конверсии и молекулярной массы полимера. Наилучшие результаты для ПММА и ПМА достигнуты в $(\text{C}_8\text{MIm})\text{PF}_6$: $\overline{M}_n = 67400$, $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1,11$ и $\overline{M}_n = 55600$, $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1,26$ соответственно.

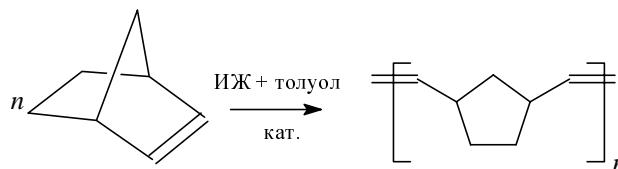
Для подтверждения «живого» характера такой радикальной полимеризации выделенный полимер использовали в качестве макроRAFT-агента полимеризации его собственного мономера, приводящей к вновь образуемому полимеру с полидисперсностью, близкой к единице.

При исследовании кинетики полимеризации MMA в $(\text{BMIm})\text{PF}_6$ и толуоле обнаружены линейные зависимости молекулярной массы ПММА от конверсии MMA и $\ln([M_0]/[M])$ от времени, что также подтверждает протекание радикальной полимеризации по псевдоживому механизму.

Полимеризация с раскрытием цикла

Первым и пока единственным примером полимеризации с раскрытием цикла в жидких органических средах является работа [52], посвященная полимеризации циклических олефинов с раскрытием цикла. По-

лимеризацию норборнена проводили в двухфазной системе, состоящей из ИЖ (гексафторфосфат 1-бутил-2,3-диметилимидазолия) и толуола (1 : 4, мол.), в присутствии 0,3% (мол.) Ru-катализатора:



Во избежание образования комплексов катиона имидазолия с металлом была выбрана ионная жидкость, в которой подвижный атом водорода в положении 2 имидазола замещен на метильную группу. Полное растворение катализатора в ИЖ достигалось спустя несколько минут после их смешения. Полимеризацию проводили при 40 °С в течение 0,5 ч, причем по ходу реакции образующийся полимер переходил из ИЖ в толуол. Полимер образуется с выходом 96%, \overline{M}_n достигает 113800, $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1,9$.

Сополимеризация

Блок-сополимеры БА и МА получены ATRP в среде $(\text{BMIm})\text{PF}_6$ при 60 °С в присутствии каталитической системы $\text{CuBr}/\text{CuBr}_2/\text{ПМДТА}$ и этил-2-бромпропионата в качестве инициатора [53]. Сополимеризацию акрилатов проводили последовательно таким образом, что вначале полимеризации подвергали один из сомономеров и лишь затем, при определенной его конверсии, вводили второй. Синтез диблочного сополимера без предварительного выделения гомополимера стал возможным благодаря тому, что большинство макромолекул, образовавшихся на первой стадии, сохраняли активность и были способны

инициировать полимеризацию второго сомономера. Если первым был БА, то при высоких конверсиях (более 90%) добавляли МА. Полученный сополимер не содержал примеси ПБА, $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1,11 \div 1,16$ и $\overline{M}_n = 5500 \div 11100$. При первоначальной полимеризации МА блок-сополимер типа АБ, не содержащий примеси ПМА, удалось получить только при конверсии МА $\leq 70\%$; при более высокой конверсии МА число дезактивированных макромолекул увеличивается настолько, что полимеризация БА уже не протекает.

Блок- и статистические сополимеры стирола и ММА синтезированы в среде (BIm)PF₆ в присутствии ПБ или АИБН в качестве инициатора свободнорадикальной полимеризации [40, 54].

Синтез блок-сополимера проводили в вакууме ($< 10^{-6}$ мм рт. ст.) при последовательном введении сомономеров (схема 3).

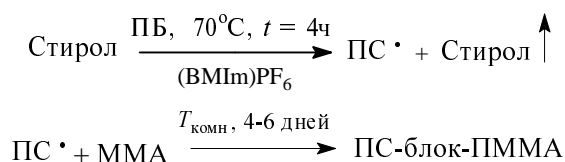


Схема 3

На первой стадии получали гомо-ПС. После удаления непрореагировавшего мономера в реакционную систему добавляли ММА и выдерживали реакционную массу 4–6 дней при комнатной температуре.

Высокая температура (70 °С) и относительно небольшое время (4 ч) полимеризации стирола были достаточными для того, чтобы практически весь инициатор ПБ принял участие в образовании радикалов. При более низких температурах и увеличении продолжительности второй стадии вероятность образования новых свободных радикалов ПБ и гомо-ПММА становится минимальной. То, что после экстракции блоксополимера стирола и ММА ацетонитрилом были обнаружены лишь следы ПММА, свидетельствует о высокой однородности получаемого продукта. Наиболее высокомолекулярный блок-сополимер ($\overline{M}_w = 8,089 \cdot 10^6$) получен при эквимольном соотношении сомономеров, $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 2,38$.

Попытки синтеза этого блок-сополимера введением мономеров в иной последовательности не привели к положительным результатам из-за хорошей растворимости ПММА в (BIm)PF₆ [55].

Изучено [54] влияние ионной природы реакционной среды на образование статистического сополимера стирола и ММА при 60 °С (время реакции 30 мин, конверсия $< 17\%$). С помощью ¹H-ЯМР линейными и нелинейными регрессионными методами рассчитаны константы сополимеризации стирола ($r_{\text{ст}}$) и ММА ($r_{\text{ММА}}$). Результаты [$r_{\text{ММА}} = 0,464 \pm 0,02$ и $r_{\text{ст}} = 0,381 \pm 0,02$], рассчитанные для сополимеризации в (BIm)PF₆, существенно отличаются от данных для аналогичной реакции в традиционных растворителях или в массе, где $r_{\text{ММА}} < r_{\text{ст}}$ [56]. Наблюдаемый эффект объясняется несколькими причинами, а именно, полярностью (BIm)PF₆ (по полярности она близка этанолу); ее повышенной по сравнению с традицион-

ными органическими растворителями вязкостью; хорошей совместимостью ПММА с ИЖ и нерастворимостью в ней ПС.

Сополимеры регулярного строения получены сополимеризацией стирола с N-замещенными малеинидами, такими как N-гексилмалеинимид (ГМИ) [57], N-бутилмалеинимид (БМИ), N-фенилмалеинимид (ФМИ), N-циклогексилмалеинимид (ЦГМИ) [58], в ионной среде (BIm)PF₆ и анизоле. В АТРР были использованы дендритные полиароматические эфиры 2-бромизобутирата в качестве инициаторов и CuBr/ПМДТА в качестве каталитического комплекса. В ИЖ при комнатной температуре и интенсивном перемешивании смеси мономеров (1 : 1, мол.) в инертной атмосфере получены сополимеры с $\overline{M}_n = 8840 \div 10120$ и $1,05 < \overline{M}_w / \overline{M}_n < 1,32$. После удаления полимера и непрореагировавших сомономеров экстракцией хлороформом ИЖ, содержащую каталитический комплекс, можно использовать повторно при неизменной эффективности катализатора. При этом в ионной среде наблюдается более сильная тенденция к образованию сополимеров регулярного строения по сравнению с сополимеризацией в анизоле. Способность к образованию регулярных сополимеров уменьшается в ряду сомономеров ФМИ > БМИ > ЦГМИ.

Способ получения поликетонов сополимеризацией стирола и СО в ИЖ предложен в работе [59]. В реакции карбонилирования олефинов использовали стабильный и эффективный палладиевый катализатор: [Pd(2,2'-бипиридил)₂](PF₆)₂. Для установления влияния строения и состава ИЖ на выход полимера и активность катализатора были опробованы имидазольевые, пиридиниевые, аммониевые и фосфониевые соли с разными по длине алкильными заместителями и анионами трех видов: (CF₃SO₂)₂N⁻, BF₄⁻, PF₆⁻. Оптимальные условия реакции: соотношение стирол/ИЖ = 2 : 1, T = 80 °С, продолжительность 8 ч, давление СО = 40 бар. Выход полимера и активность катализатора в значительной степени зависят от природы катиона и аниона ИЖ. С уменьшением вязкости ионного растворителя эффективнее становится диффузия СО из газовой фазы в ИЖ и повышаются молекулярная масса и выход поликетона. Наилучшие результаты ($\overline{M}_w = 31050$, $\overline{M}_n = 14100$) достигнуты при использовании в качестве растворителя (Hex Ru)⁺(CF₃SO₂)₂N⁻ (Hex – гексил).

Электрохимическая полимеризация

Такие электропроводящие полимеры, как полипиррол, политиофен, полианилин, привлекают повышенное внимание в связи с возможностью их использования при создании химических и биологических сенсоров, электрических батарей, суперконденсаторов, светоиспускающих диодов, разделительных мембран, электромеханических активаторов (искусственные мышцы) и т.д. [60]. Электрохимический синтез этих полимеров имеет ряд достоинств по сравнению с химическим синтезом: простота, скорость и возможность контролировать выход продукта регулированием толщины образующейся пленки. Традиционно электрохимическую полимеризацию сопряженных полимеров проводят в системе молекулярный растворитель/электролит, например, ацетонитрил/перхлорат

лития [60]. Возникающие при этом трудности обусловлены нестабильностью молекулярного растворителя, его потерями за счет испарения или разложения, плохой растворимостью мономеров в реакционной среде, а также тем, что полимер не остается в виде пленки на поверхности электрода, а переходит в раствор.

ИЖ, характеризующиеся высокой ионной проводимостью ($> 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), широким электрохимическим окном стабильности ($> 4 \text{ В}$) и рядом других свойств (см. выше), — хорошие претенденты на роль электролитов в электрохимической полимеризации [61].

Электрохимическое окисление 3-(4-фторфенил)тиофена (ФФТ) [62] проводили в ИЖ, состоящих из замещенного имидазолиевого катиона: 1-этил-2,3-диметилимидазолия ($\text{Et-2,3-Me}_2\text{Im}^+$) или 1,3-диэтил-5-метиимидазолия ($\text{1,3-Et}_2\text{-5-MeIm}^+$) и аниона $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$. Пленки поли-3-(4-фторфенил)тиофена были выращены на Pt-электроде из 0,17 M раствора ФФТ в ИЖ при плотности тока $1 \div 12,7 \text{ мА/см}^2$. Окисление ФФТ проходило в $(\text{Et-2,3-Me}_2\text{Im})(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ и $(\text{1,3-Et}_2\text{-5-MeIm})(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ при более высоких окислительных потенциалах (1,16 и 1,22 В, соответственно), чем в среде пропиленкарбоната или ацетонитрила (0,98 и 1,1 В). Этот факт объясняется намного меньшей стабильностью положительно заряженных макро-радикалов в вязких ионных средах и свидетельствует о перспективности электрохимического синтеза полимеров в таких растворителях. Пленки, полученные в ИЖ, по электрохимическим характеристикам аналогичны пленкам, сформированным в обычных неводных электролитах.

Изучено [63] влияние природы ИЖ на электрохимическую полимеризацию пиррола и морфологию получаемых полипиррольных пленок. Синтез осуществляли в имидазолиевых и пирролидиниевых фторсодержащих ИЖ, а также в смеси пропиленкарбонат(ПК)/гексафторфосфат тетрабутиламмония $[\text{ПК}/(\text{Bu}_4\text{N})\text{PF}_6]$. Исследования пленок методом сканирующей электронной микроскопии показало, что в чистых ионных средах образуются значительно более однородные поверхности [особенно в случае N,N-дибутилметилпирролидиний бис(трифторметил)сульфонил-амида], чем в смеси $\text{ПК}/(\text{Bu}_4\text{N})\text{PF}_6$, что приводит к улучшению электрических и механических свойств пленок.

Электрохимический синтез высококачественных, оптически прозрачных и электропроводящих полимерных пленок поли-3,4-этилендиокситиофена, полипиррола и полианилина в $(\text{BIm})\text{BF}_4$ описан Лу и др. [64]. Полимеризацию мономеров в ИЖ (концентрация мономеров — 0,1 M) проводили в ячейке с тремя электродами. Ионные электролиты оказались более стойкими к действию окружающей среды, нежели органические растворители и способствовали более длительному периоду стабильной работы электрохимических устройств.

Поликонденсация в ионных растворителях

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что абсолютное большинство исследований ионных растворителей для синтеза ВМС посвящено полимеризационным процессам. Цикл работ нашего коллектива [65—67] восполняет существующий в настоящее время пробел в области поликонденсационного синтеза в ионной среде.

ИЖ в органическом синтезе стабилизируют органические катионы и проявляют каталитическую активность в реакциях электрофильного замещения (алкилирование и ацилирование ароматических соединений по Фриделю—Крафтсу) [68, 69], обеспечивают высокую скорость и селективность в реакциях нуклеофильного замещения (алкилирование по гетероатому) [70, 71]. В то же время известно, что многие поликонденсационные процессы протекают по аналогичным механизмам. Совокупность этих данных в сочетании со свойством ИЖ хорошо растворять самые различные органические соединения (алифатические и ароматические альдегиды и амины, карбоновые кислоты, кетоны) послужили основой для изучения возможности синтеза поликонденсационных полимеров в ионных средах.

В качестве растворителей в поликонденсации использовали соли 1,3-диалкилзамещенного имидазолия симметричного и несимметричного строения, в состав которых входят органические и неорганические анионы.

Влияние строения и состава ионной жидкости на основность аминов

Ионные жидкости — это низкотемпературные расплавы солей, в которых преобладают кулоновские силы взаимодействия. Очевидно, что такие растворители могут оказывать влияние на кислотно-основные характеристики мономеров. Для оценки такого влияния и установления взаимосвязи между строением ионной жидкости и реакционной способностью исходных соединений был использован метод ЯМР [68]. Значения химического сдвига сигнала протонов аминогруппы использовали в качестве показателей активности (основности) анилина и *n*-бутиламина в 15% растворах в ионных жидкостях разного строения. Выяснено, что на активность аминов влияет строение катиона имидазолия и природа аниона. Максимальную основность анилин показал в $(\text{BIm})^+(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$: $pK_a = 5,92$, что заметно выше соответствующего параметра в молекулярном растворителе N-метилпирролидоне ($pK_a = 4,75$). При сопоставлении основности алифатического и ароматического аминов в ионной среде наблюдалась та же закономерность, что и в традиционных растворителях (H_2O , ДМФА): pK_a бутиламина на несколько порядков выше, чем у анилина.

Синтез полиимидов и полинафтоиленбензимидазолов

При переходе от молекулярных растворителей к альтернативным предполагалось, что ионная реакционная среда может активировать поликонденсацию. Справедливость этого предположения была подтверждена синтезом в ИЖ высокомолекулярных полиимидов с шестичленными имидными циклами [66, 67]. Интересно, что из-за низкой реакционной способности диангида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты в обычных органических растворителях (N-метилпирролидон (NMP), нитробензол, *m*-крезол) в отсутствие катализатора не удается синтезировать полиимиды такого строения с высокой молекулярной массой. Было исследовано влияние структуры ионной жидкости на молекулярную массу ($\eta_{\text{лог}}$) такого полимера. Лучшие результаты ($\eta_{\text{лог}} = 0,52 \div 1,15 \text{ дл/г}$) были достигнуты в бромидных ионных жидкостях на основе 1,3-диалкилимидазола симметричного строения.

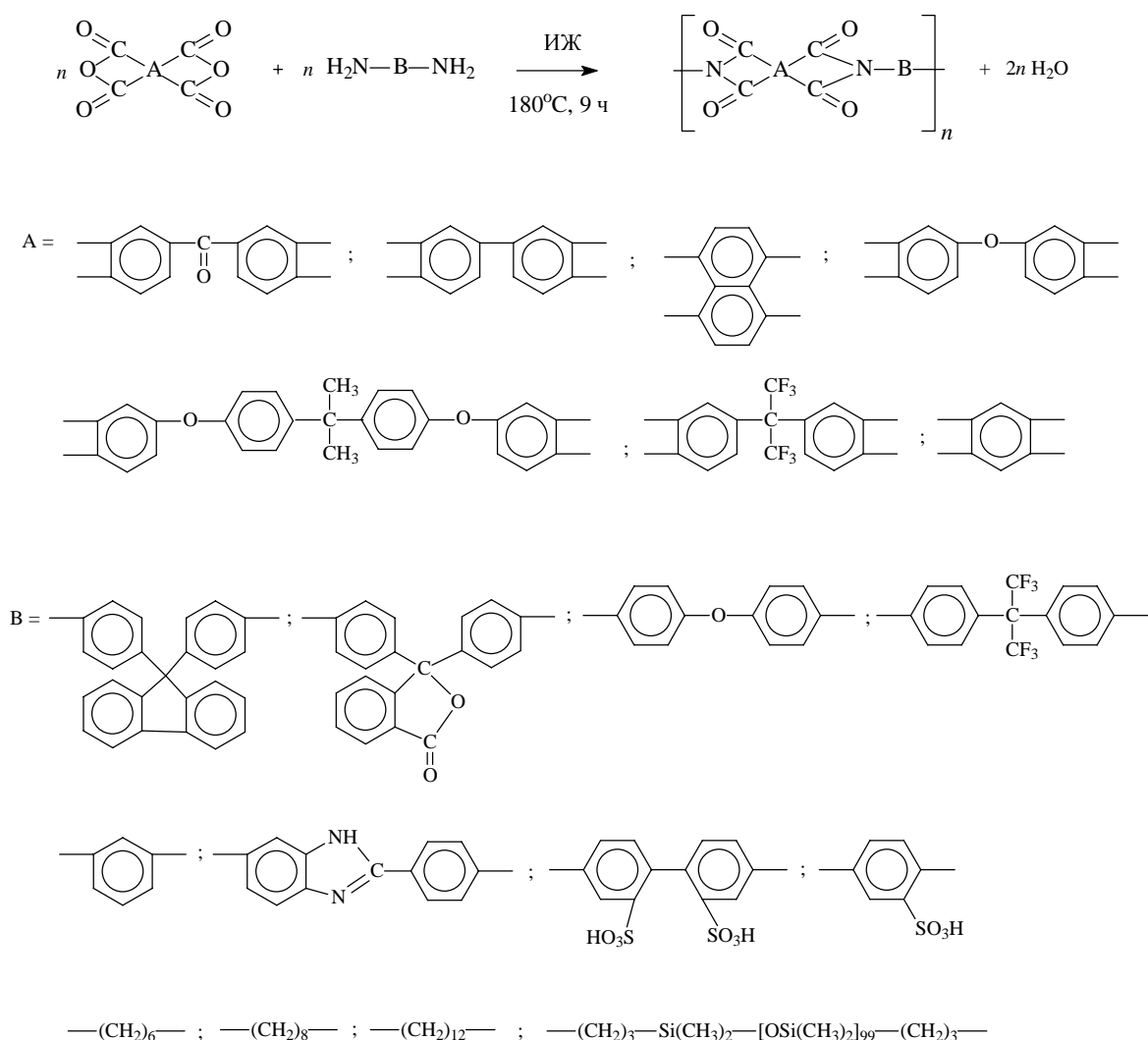


Схема 4

В оптимальных условиях для синтеза указанного выше полинафтоиленимида получены полиимиды на основе ряда ароматических, алифатических диаминов и различных диангидридов тетракарбоновых кислот (схема 4).

Молекулярная масса полученных полиимидов достаточно высока ($\eta_{\text{лог}} = 0,42 \pm 2,17$ дл/г).

Исследовано и влияние добавок ИЖ на поликонденсацию в *m*-крезоле, часто используемом в одностадийном синтезе полиимидов [67].

Как видно из рисунка, добавление в реакционную среду даже небольших количеств бромида 1,3-дипропилимидазолия (P₂Im)Br приводит к резкому повышению молекулярной массы образующегося полиимида по сравнению с полимером, полученным в чистом *m*-крезоле. При тестировании ряда имидазолсодержащих ионных жидкостей с анионами Br⁻, BF₄⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻ в качестве добавок в синтезе полиимидов установлено, что все исследованные ИЖ в той или иной степени активируют образование полиимидов в одностадийном процессе.

Наряду с полиимидами была изучена возможность получения в жидкой ионной среде полигетероариленов и другого строения, а именно, полинафтоилени-

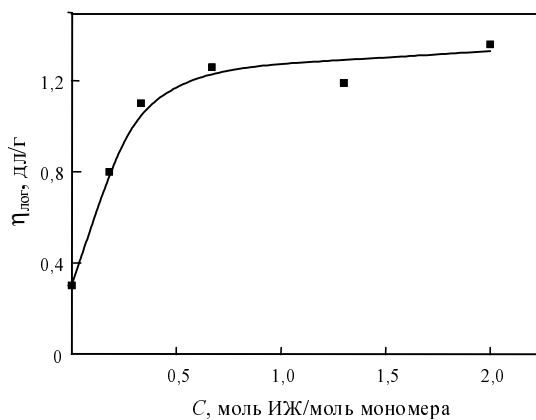


Рис. Каталитическая активность (P₂Im)Br в синтезе полиимида на основе анилинфталена и диангидрида 1,4,5,8-нафталентетракарбоновой кислоты (180 °С, 10 ч) в *m*-крезоле

бензимидазолов. Известно, что синтез подобных полимеров проводят в *m*-крезоле или полифосфорной кислоте, в которые добавляют бензойную кислоту или гетероциклический амин в качестве катализатора. На примере одностадийной поликонденсации 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида с диангидридом нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты (НТТК) (схема 5) в ионных растворителях в отсутствие каких-либо катализаторов получен полинафтоиленбензимидазол, молекулярная масса которого близка и даже превышает молекулярную массу соответствующего полимера, синтезированного традиционным способом.

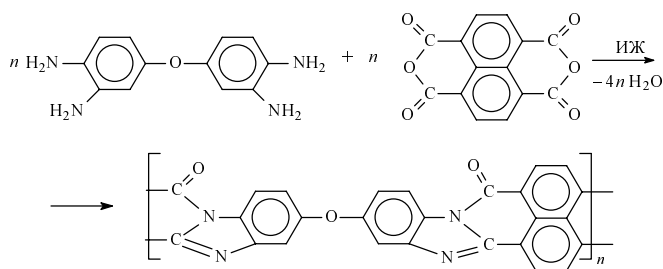


Схема 5

Синтез полиамидов

Синтез ароматических полиамидов проводили поликонденсацией при 0–60 °С хлорангидридов тере- и изофталевой кислот (ХА ИФК) и анилинфталейна, *n*-фенилендиамина и 5(6)-амино-2-(4'-аминофенил)бензимидазола в (B₂Im)Br, [(C₅H₁₁)₂Im]Br, [(C₆H₁₃)₂Im]Br, (B₂Im)BF₄, (EMIm)⁺(CF₃SO₂)₂N⁻ [66, 67]. Политерефаламид с наиболее высокой молекулярной массой ($\eta_{\text{лог}} = 0,66$ дл/г) получен в гомогенных условиях в (B₂Im)Br при 40 °С с использованием 5(6)-амино-2-(4'-аминофенил)бензимидазола в качестве исходного диамина. Интересно, что при синтезе в других растворителях [тетрафторборат 1,3-дибутилимидазолия (B₂Im)BF₄, (EMIm)(CF₃SO₂)₂N] этот полиамид выпадает в осадок. Этот факт, с одной стороны, свидетельствует о существенном влиянии природы ионной среды на поликонденсацию, а с другой, объясняет пониженную молекулярную массу полимеров в этих случаях.

Таким образом, показана принципиальная возможность получения ряда полигетероариленов (полиимидов, полинафтоиленбензимидазолов, полиамидов) в среде ионных растворителей и определены оптимальные условия синтеза, позволившие получать указанные полимеры с количественным выходом и высокой молекулярной массой. В ряде случаев ИЖ проявляют каталитическую активность.

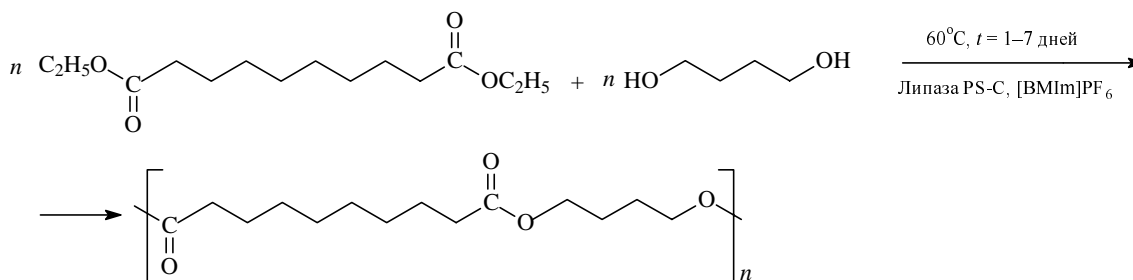


Схема 6

Поликонденсацией диэтилового эфира октан-1,8-дикарбоновой кислоты с 1,4-бутандиолом в среде ИЖ в присутствии биокатализатора (липаза PS—C), при 60 °С синтезирован алифатический полиэфир с $\overline{M}_w = 4300$ и $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1,26$ [72] (схема 6).

Интерес к использованию ИЖ (BMIm)PF₆ в каталитических процессах с участием липазы обусловлен сочетанием таких ее свойств, как полярность и гидрофобность. Эти свойства придают энзиму необходимую конформационную гибкость без существенного ухудшения его каталитически активной конформации.

Многokратное использование ионных жидкостей

Общее для всех жидких органических солей свойство — нелетучесть является одним из основных преимуществ ионных растворителей по сравнению с традиционными. Благодаря этому отличительному качеству не представляет особых проблем очистка ИЖ от легколетучих компонентов реакционной смеси. Известно много примеров регенерации ионных растворителей и их повторного применения в органическом синтезе [73, 74]. После использования ИЖ для получения полимеров ее необходимо отделить от полимера, непрореагировавших мономеров, инициатора, а в некоторых случаях и катализатора. Несмотря на эти сложности, в настоящее время в ряде процессов синтеза ВМС ионные растворители эффективно и многократно используются [46, 52, 57, 66].

Так был осуществлен 4-кратный рецикл ИЖ (C₁₂H₂₅MIm)VF₄⁻ в синтезе ПММА [46]. По окончании полимеризации реакционный раствор разбавляли ТГФ и медленно осаждали полимер в метаноле. Выпавший полимер отфильтровывали, а фильтрат для удаления катализатора (комплекса меди) пропускали через слой сорбента. В вакууме отгоняли ТГФ и остатки мономера. Регенерированную жидкость сушили в вакууме при 70 °С, $\overline{M}_n = 12900$, полидисперсность 1,14 и выход полимера 50% с ростом числа циклов оставались практически не измененными.

При полимеризации норборнена в смеси ИЖ/толуол авторам [52] удалось провести восстановление и регенерацию ионного растворителя и дорогостоящего Ru-катализатора. В процессе синтеза образующийся полимер экстрагируют из ИЖ толуолом. По окончании реакции нижний слой, представлявший собой раствор катализатора в ИЖ, отделяют от верхнего толуольного слоя, содержащего полимер. Результаты гель-проникающей хроматографии свидетельствовали о том, что в течение трех циклов активность катализатора не уменьшилась, а выход (96–98%),

полидисперсность (1,8) и соотношение *цис*- и *транс*-продуктов (86 : 14, мол.) остались неизменными. Только после 6-кратного использования ИЖ и катализатора выход продукта значительно уменьшился (27%). Однако после добавления в реакционную систему свежей порции катализатора удалось не только получить высокомолекулярный полимер с количественным выходом, но и значительно (более, чем в 2 раза) увеличить \overline{M}_n по сравнению с исходной системой катализатор—растворитель.

Для предотвращения потерь дорогого палладиевого катализатора, используемого в процессе сополимеризации стирола и монооксида углерода [57], осуществлен рецикл системы катализатор—растворитель. Полученный поликетон выделяли из реакционной среды осаждением в метанол. Вакуум-перегонкой удаляли из фильтрата 1,4-бензохинон (окислитель) и метанол, а оставшийся раствор катализатора в ИЖ использовали без дополнительной очистки в течение 4-х циклов. При этом заметных изменений в выходе и качестве полимера не наблюдалось.

ИЖ (B_2Im)Vg была восстановлена после синтеза политерефталамида 5(6)-амино-2-(*n*-аминофенил)-бензимидазола низкотемпературной поликонденсацией [66]. Осадок полимера, полученный в результате осаждения реакционной массы в ацетон, отфильтровывали. Из маточника удаляли ацетон. При повторном использовании ИЖ был получен полиамид по молекулярной массе аналогичный полимеру, синтезированному в «свежей» ИЖ.

Заключение

Ускорение и активация процессов формирования полимеров в ионных средах, наряду с возможностью многократного повторного использования последних открывают широкие перспективы для применения этого нового класса растворителей в химии высокомолекулярных соединений.

Представленные литературные данные могут стимулировать дальнейшие исследования в этой области. Направленное изменение структуры катионов и анионов обеспечит получение ИЖ с определенной областью температур жидкого состояния, хорошей растворяющей способностью и каталитической активностью, т.е. отвечающих конкретным требованиям синтеза полимеров различных классов, как полимеризационных, так и поликонденсационных.

Благодаря ионной природе и высокой полярности ИЖ представляют интерес для использования в анионной полимеризации. Кроме того, большую научную и практическую значимость может иметь осуществление в ИЖ таких процессов, которые в традиционных растворителях либо невозможны, либо сопряжены с большими трудностями, например, в различных реакциях полициклизации.

* * *

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку работы (грант РФФИ № 03-03-33176).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Wasserscheid P., Welton T.* Ionic Liquids in Synthesis. Weinheim: Wiley—VCH, 2003, 364 p.
2. *Rogers R.D., Seddon K.R.* Ionic Liquids: Industrial Applications to Green Chemistry. Washington, DC: ACS Symposium ser. 818, 2002, 474 p.
3. *Welton T.* Chem. Rev., 1999, v. 99, № 8, p. 2071—2083.
4. *Wasserscheid P., Keim W.* Angew. Chem., Int. Ed., 2000, v. 39, p. 3772—3789.
5. *Dupont J., De Souza R.F., Suarez P.A.Z.* Chem. Rev., 2002, v. 102, p. 3667—3692.
6. *Vygodskii Ya.S., Lozinskaya E.I., Shaplov A.S.* Polym. Sci. Ser. C, 2001, v. 93, p. 236—251 (translated from Vysokomol. Soed. Ser. C, 2001, v. 43, № 12, p. 2350—2368).
7. *Huddleston J.G., Visser A.E., Reichert W.M. e. a.* Green Chem., 2001, v. 3, 4, p. 156—164.
8. *Kubisa P.* Prog. Polym. Sci., 2004, v. 29, p. 3—12.
9. *Sheldon R.* Chem. Commun., 2001, № 23, p. 2399—2407.
10. *Pernak J., Czepukowicz A., Pozniak R.* Ind. Eng. Chem. Res., 2001, v. 40, № 11, p. 2379—2383.
11. *Wilkes J.S., Zaworotko M.J.* Ibid., 1992, № 13, p. 965—967.
12. *Fuller J., Carlin R.T., De Long H.C., Haworth D.* Ibid., 1994, № 3, p. 299—300.
13. *Suarez P.A.Z., Dullius J.E.L., Einloft S. e. a.* Polyhedron, 1996, v. 15, № 7, p. 1217—1219.
14. Список коммерческих производителей ионных жидкостей: Solvent Innovation GmbH, Koln (www.solvents-innovation.com); SACHEM Inc. (www.sacheminc.com); Fluka (www.fluka.com); Acros Organics (www.acros.com); Wako (www.wako.com); Merck (<http://pb.merck.de/servlet/PB/menu/1014040/index.html>); CYTEC (<http://www.cyttec.com/business/SpecialtyChemicals/phosphinechemicals.htm>); C-TRI (http://www.c-tri.com/k_default.asp?part=rd&page=/rd/-template.htm).
15. *Scott M.P., Brazel C.S., Benton M.G. e. a.* Chem. Commun., 2002, № 13, p. 1370—1371.
16. *Scott M.P., Rahman M., Brazel C.S.* Eur. Polym. J., 2003, v. 39, № 10, p. 1947—1953.
17. *Dai S., Ju Y.H., Gao H.J., Lin J.S. e. a.* Chem. Commun., 2000, № 3, p. 243—244.
18. *Yuan C.Y., Dai S., Wei Y., Chen-Yang Y.W.* Polymer Preprints., 2003, v. 44, № 2, p. 772—773.
19. *Tiyapiboonchaiya C., MacFarlane D.R., Sun J., Forsyth M.* Macromol. Chem. Phys., 2002, v. 203, № 13, p. 1906—1911.
20. *Noda A., Watanabe M.* Electrochim. Acta, 2000, v. 45, № 8—9, p. 1265—1270.
21. *Zhou D.Z., Spinks G.M., Wallace G.G. e. a.* Electrochim. Acta, 2003, v. 48, № 14—16, p. 2355—2359.
22. *Ding J., Zhou D.Z., Spinks G. e. a.* Chem. Mater., 2003, v. 15, № 12, p. 2392—2398.
23. *Mazurkiewicz J.H., Innis P.C., Wallace G.G. e. a.* Synthetic Met., 2003, v. 135, № 1—3, p. 31—32.
24. *Nakagawa H., Izuchi S., Kuwana K. e. a.* J. Electrochem. Soc., 2003, v. 150, № 6, p. A695—A700.
25. *Washiro S., Yoshizawa M., Nakajima H., Ohno H.* Polymer, 2004, v. 45, p. 1577—1582.
26. *Jin K., Huang X., Pang L. e. a.* Chem. Commun., 2002, № 23, p. 2872—2873.
27. *Snedden P., Cooper A.I., Scott K., Winterton N.* Macromolecules, 2003, v. 36, № 12, p. 4549—4556.
28. *Yang C.H., Sun Q.J., Qiao J., Li Y.F.* J. Phys. Chem. B, 2003, v. 107, № 47, p. 12981—12988.
29. *Ohno H.* Electrochim. Acta, 2001, v. 46, № 10—11, p. 1407—1411.

30. *Marcilla R., Blazquez J.A., Rodriguez J. e. a.* Polym. Sci. Polym. Chem. Part A, 2004, v. 42, № 1, p. 208–212.
31. *Hirao M., Ito K., Ohno H.* Electrochim. Acta, 2000, v. 45, № 8–9, p. 1291–1294.
32. *Kijima M., Setoh K., Shirakawa H.* Chem. Lett., 2000, № 8, p. 936–937.
33. 227th ACS Spring National Meeting. Chem. Eng. News, 2004, v. 82, № 10, p. TECH-105.
34. *Zhang H., Hong K., Mays J.W.* Polymer Preprints, 2001, v. 42, № 2, p. 583.
35. *Hong K., Zhang H., Mays J.W. e. a.* Chem. Commun., 2002, № 13, p. 1368–1369.
36. *Benton M.G., Brazel C.* Polymer Preprints, 2002, v. 43, № 2, p. 881.
37. *Harrison S., Mackenzie S.R., Haddleton D.M.* Chem. Commun., 2002, № 23, p. 2850–2851.
38. *Harrison S., Mackenzie S.R., Haddleton D.M.* Macromolecules, 2003, v. 36, № 14, p. 5072–5075.
39. *Выгодский Я.С., Мельник О.А., Лозинская Е.И., Шаплов А.С.* Высокомолекул. соед. Сер. А, 2004, т. 46, № 4, с. 598–603.
40. *Zhang H., Hong K., Mays J.W.* Macromolecules, 2002, v. 35, № 6, p. 5738–5741.
41. *Zammit M.D., Davis T.P., Willett G.D., O'Driscoll K.F.* J. Polym. Sci., Polym. Chem., 1997, v. 35, № 11, p. 2311–2321.
42. *Wang J.S., Matyjaszewski K.* J. Am. Chem. Soc., 1995, v. 117, № 20, p. 5614–5615.
43. *Matyjaszewski K.* Controlled radical polymerization. Washington, DC: ACS Symposium ser. 685, 1997, 358 p.
44. *Carmichael A.J., Haddleton D.H., Bon S.A.F., Seddon K.R.* Chem. Commun., 2000, № 14, p. 1237–1238.
45. *Sarbu T., Matyjaszewski K.* Macromol. Chem. Phys., 2001, v. 202, № 17, p. 3379–3391.
46. *Ma H.Y., Wan X.H., Chen X.F., Zhou Q.F.* Polymer, 2003, v. 44, p. 5311–5316.
47. *Ma H.Y., Wan X.H., Chen X.F., Zhou Q.F.* J. Polym. Sci. Polym. Chem., 2003, v. 41, № 1, p. 143–151.
48. *Wang J.S., Matyjaszewski K.* Macromolecules, 1995, v. 28, № 22, p. 7572–7573.
49. *Biedron T., Kubisa P.* Macromol. Rapid. Commun., 2001, v. 22, № 15, p. 1237–1242.
50. *Perrier S., Davis T.P., Carmichael A.J., Haddleton D.M.* Chem. Commun., 2002, № 19, p. 2226–2227.
51. *Perrier S., Davis T.P., Carmichael A.J., Haddleton D.M.* Eur. Polym. J., 2003, v. 39, № 3, p. 417–422.
52. *Csihony S., Fischmeister C., Bruneau C. e. a.* New J. Chem., 2002, v. 26, № 11, p. 1667–1670.
53. *Biedron T., Kubisa P.* J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., 2002, v. 40, № 16, p. 2799–2809.
54. *Zhang H., Hong K., Jablonsky M., Mays J.W.* Chem. Commun., 2003, № 12, p. 1356–1357.
55. *Zhang H., Bu L., Li M. e. a.* ACS Symp. Proc. 2002, in press.
56. Polymer Handbook. New York: Wiley, 1999, p. II/234–235.
57. *Zhao Y.-L., Zhang J.-M., Jiang J. e. a.* J. Polym. Sci. A, Polym. Chem., 2002, v. 40, № 20, p. 3360–3366.
58. *Zhao Y.-L., Chen C.-F., Xi F.* Ibid., 2003, v. 41, № 14, p. 2156–2165.
59. *Hardacre C., Holbrey J.D., Katdare S.P., Seddon K.R.* Green Chem., 2002, v. 4, № 2, p. 143–146.
60. *Skotheim T.A., Elsenbaumer R.L., Reynolds J.R.* Handbook of Conducting Polymers, 2nd ed. New York: Marcel Dekker Inc. 1997, 1120 p.
61. *Freemantle M.* Chem. Eng. News, 2000, v. 78, № 20, p. 37.
62. *Naudin E., Ho H.A., Branchaud S. e. a.* J. Phys. Chem. B, 2002, v. 106, № 41, p. 10585–10593.
63. *Pringle J.M., Efthimiadis J., Howlett P.C. e. a.* Polymer, 2004, v. 45, p. 1447–1453.
64. *Lu W., Fadeev A.G., Qi B., Mattes B.R.* Synthesis Metals, 2003, v. 135–136, № 1-3, p. 139–140.
65. *Выгодский Я.С., Лозинская Е.И., Шаплов А.С.* Докл. АН, 2001, т. 381, № 5, с. 634–636.
66. *Vygodskii Ya.S., Lozinskaya E.I., Shaplov A.S.* Macromol. Rapid. Commun., 2002, v. 23, № 12, p. 676–680.
67. *Vygodskii Ya.S., Lozinskaya E.I., Shaplov A.S. e. a.* Polymer, 2004, in press.
68. *Adams C.J., Earle M.J., Roberts G., Seddon K.R.* Chem. Commun., 1998, № 9, p. 2097–2098.
69. *Boon J.A., Levisky J.A., Pflug J.L., Wilkes J.S.* J. Org. Chem., 1986, v. 51, № 4, p. 480–483.
70. *Earle M.J., McCormac P.B., Seddon K.R.* Chem. Commun., 1998, № 20, p. 2245–2248.
71. *Bardi M., Brunet J.-J.* Tetrahedron Lett., 1992, v. 33, p. 4435–4438.
72. *Nara S.J., Harjani J.R., Salunkhe M.M. e. a.* Tetrahedron Lett., 2003, v. 44, № 7, p. 1371–1373.
73. *Gordon Ch. M., Mc. Cluskey A.* Chem. Commun., 1999, № 15, p. 1431–1432.
74. *Chen W., Xu L., Chatterton C., Xiao J.* Ibid., 1999, № 13, p. 1247–1248.