

## Ionische Flüssigkeiten in der Polymersynthese

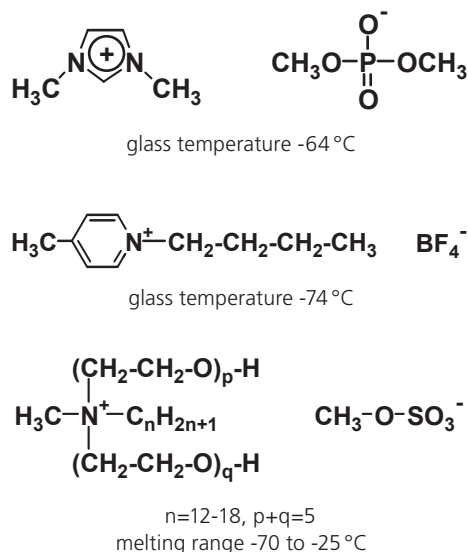


Fig. 1: Examples for ionic liquids: (1-ethyl-3-methyl imidazolium)dimethylphosphate, (1-butyl-4-methylpyridinium)tetrafluoroborate, (N-alkyl-N,N-(bis(oligo(oxyethylene))-N-methylammonium) methylsulfate (from top to bottom).

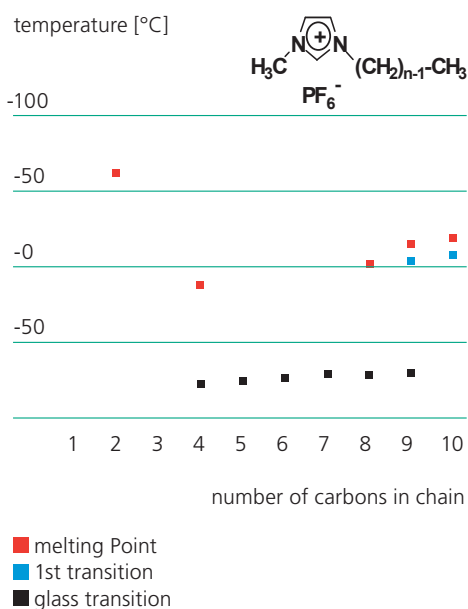


Fig. 2: Phase behavior of (1-alkyl-3-methyl imidazolium) hexafluorophosphates.

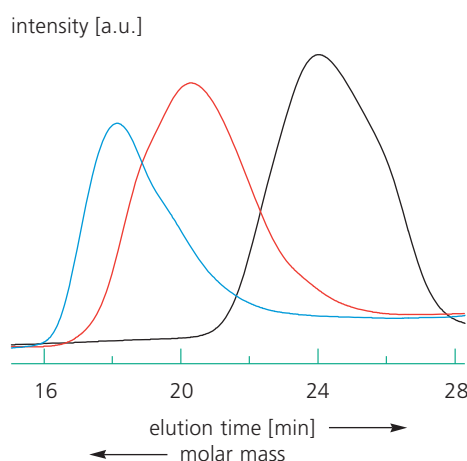
Salze, deren Schmelzpunkt unter 100 °C liegt, nennt man »ionische Flüssigkeiten«. Kationen wie Anionen können sowohl organischer als auch anorganischer Natur sein (Fig. 1). Ionische Flüssigkeiten wurden lange nur als Kuriosum betrachtet, finden aber in den letzten Jahren starkes Interesse, da sie ungewöhnliche Eigenschaften besitzen. Sie sind nicht nur unbrennbar, sehr temperaturstabil und besitzen keine messbaren Dampfdrücke, sondern sie zeichnen sich auch durch ein gutes Lösevermögen für viele organische und anorganische Stoffe aus. Dabei lassen sich thermische und Löseeigenschaften durch gezielte Modifizierung der einzelnen Bausteine einstellen (Fig. 2). Somit bieten sich ionische Flüssigkeiten als alternative, vielseitige und sichere Lösemittel an. Als Kationen werden derzeit vor allem 1,3-disubstituierte Imidazolium-Derivate bevorzugt, für die in den letzten Jahren bei der Suche nach geeigneten Gegenionen große Fortschritte gemacht wurden. Als Folge werden die »klassischen« komplexen Gegenionen  $\text{BF}_4^-$  und  $\text{PF}_6^-$  zunehmend durch preiswertere und toxikologisch unbedenklichere Anionen wie Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylphosphate etc. substituiert und sind mittlerweile auch in technischen Mengen erhältlich. Das Potential von ionischen Flüssigkeiten als vorteilhafte Reaktionsmedien für die organische Feinchemie wird intensiv untersucht; erste industrielle Prozesse wurden bereits etabliert. Dagegen ist bisher wenig über ihren Einsatz in der Polymerchemie bekannt. Aber selbst die wenigen existierenden Studien lassen bereits einige interessante Aspekte erkennen wie der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten für homogene Reaktionsgemische in (metallorganisch) katalysierten Polymerisationen oder als nicht-flüchtige niedermolekulare Additive. Wir haben jetzt untersucht, inwieweit sich Vorteile beim Einsatz von

ionischen Flüssigkeiten in der radikalischen Polymerisation (als meist verwendeter Polymerisationsmethode) ergeben. Voraussetzung für den Erfolg ist die geschickte Auswahl von Kation wie Anion, um einerseits ein chemisch inertes System zu garantieren und andererseits ein möglichst niedrigviskoses, tiefschmelzendes und die Reaktionspartner gut lösendes Medium zu erhalten. Ganz abgesehen von den allgemeinen praktischen Vorteilen, die schon angesprochen wurden, zeigte der Einsatz entsprechend ausgesuchter ionischer Flüssigkeiten bemerkenswerte Resultate. Zum einen werden extrem hohe Molmassen erzielt, die weit über den Werten liegen, die in klassischen Lösemitteln oder selbst in Substanz erreicht werden (Fig. 3). Zum anderen wird das Copolymerisations-Verhalten von an für sich schlecht verträglichen Comonomeren stark verbessert. Die chronisch schwierige Copolymerisation von sehr polaren und unpolaren Monomeren führt in ionischen Flüssigkeiten z.B. zu bemerkenswert einheitlichen Produkten mit einem balancierten Einbau aller Komponenten. Durch einfache Extraktionsverfahren gelingt es sowohl die Polymere in sauberer Form zu isolieren als auch die ionischen Flüssigkeiten effizient zu recyceln. Alternativ lassen sich die ionischen Flüssigkeiten auch als nicht-flüchtige Additive – wie Weichmacher – in die Polymere dauerhaft integrieren. Ionische Flüssigkeiten bieten also auch in der Polymersynthese vielversprechende Perspektiven.

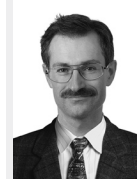
## Ionic liquids as novel solvents for polymer synthesis

The term »ionic liquids« was coined for salts with melting points below 100 °C. Their cations and anions may be organic as well as inorganic entities (Fig. 1). Although considered rather a curiosity for a long time, ionic liquids have been attracting increasing interest in recent years, as they possess some unusual properties. They are not only non-flammable, very stable at high temperatures and non-volatile but also good solvents for many organic and inorganic compounds. Importantly, their thermal and solvent properties can be tailored by appropriate modification of the individual building blocks (Fig. 2). Hence, ionic liquids represent a novel class of versatile and safe solvents. The preferred cations are currently 1,3-disubstituted imidazolium derivatives. In the search for suitable counterions, much progress has been made in replacing the »conventionally« used anions  $\text{BF}_4^-$  and  $\text{PF}_6^-$  with less expensive and less toxic alternatives such as alkylsulfonates, alkylsulfates, alkylphosphates etc. This new generation of ionic liquids has become commercially available in large quantities. The potential of ionic liquids as reaction media for the synthesis of organic fine chemicals is being intensively investigated, and the first industrial processes have already been established. On the other hand, little is known about their use in polymer chemistry. However, the few existing studies already indicate promising potential, such as the use of ionic liquids for homogeneous reaction mixtures in (organometallically) catalyzed polymerization processes or as non-volatile low-molar-mass additives. We have now investigated the possible advantages of using ionic liquids as solvents for free radical polymerization, i.e. for the most used polymerization method. The correct choice of cations and anions in the ionic liquid is crucial for success in

this application in order to guarantee a chemically inert system, while at the same time obtaining a low-viscosity, low-melting medium that is an efficient solvent for the reaction partners. Apart from the general practical advantages mentioned above, appropriately selected ionic liquids produced remarkable results in terms of the properties of the resultant polymers. Extremely high molar masses can be achieved, far beyond the values obtained in standard solvents, and even in bulk polymerization (Fig. 3). In addition, the copolymerization behavior of poorly compatible monomers can be dramatically improved. For instance, copolymerization of highly polar and apolar monomers is notoriously difficult. However, when using ionic liquids, remarkably uniform copolymers with a balanced incorporation of all components are obtained. The polymers can be isolated conveniently by simple extraction processes. This also allows efficient recycling of the ionic liquids. Alternatively, the ionic liquids may be retained in the polymers as non-volatile additives – e.g. as plasticizers. In summary, it may be said that ionic liquids offer promising potential as novel solvents for polymer synthesis.



### Kontakt



**Prof. Dr. André Laschewsky**

Telefon: +49 (0) 331 / 5 68-13 27

Fax: +49 (0) 331 / 5 68-30 00

andre.laschewsky@iap.fraunhofer.de

**Dr. Eckhard Görnitz**

Telefon: +49 (0) 331 / 5 68-13 02

Fax: +49 (0) 331 / 5 68-30 00

eckhard.goernitz@iap.fraunhofer.de

### Kooperation

Dr. Veronika Strehmel,  
Universität Potsdam

### Literatur

- [1] V. Strehmel, A. Laschewsky, H. Kraudelt, H. Wetzel, E. Görnitz: Free Radical Polymerization of Methacrylates in Ionic Liquids ACS Symp. Ser., Volume Ionic Liquids in Polymer Systems: 913 (2005) 17-36
- [2] V. Strehmel, A. Laschewsky, H. Wetzel, E. Görnitz: Free Radical Polymerization of n-Butylmethacrylate in Ionic Liquids Macromolecules, 39 (2006) 932
- [3] V. Strehmel, A. Laschewsky, H. Wetzel: Homopolymerization of a Highly Polar Zwitterionic Methacrylate in Ionic Liquids and Its Copolymerization with a Nonpolar Methacrylate e-Polymers no. [011] (2006)

— in  $\text{H}_3\text{C}-\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$   $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-$  (10 wt% monomer)  
 — in bulk  
 — in toluene (10 wt% monomer)

Fig. 3: SEC-elugrams of poly(butylmethacrylate) which was polymerized in different reaction media under otherwise identical conditions (70°C, 24h, 1 mol% AIBN).