

POLITECHNIKA POZNAŃSKA
Wydział Technologii Chemicznej
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej



Rozprawa doktorska

**Synteza materiałów jonożelowych
metodą fotopolimeryzacji tiol – en
w obecności cieczy jonowych**

mgr Aneta Lewandowska

Promotor: dr hab. inż. Agnieszka Marcinkowska

Promotor pomocniczy: dr inż. Piotr Gajewski

Poznań 2023



Badania współfinansowane przez Narodowe Centrum nauki w ramach grantu OPUS 14 pt. „Nowa generacja jonożeli: materiały polimerowe tiol-en/ciecz jonowa otrzymywane *in situ* metodą fotopolimeryzacji”, numer 2017/27/B/ST8/00762.

This research was financially supported by the national Science Centre under the OPUS 14 grant entitled A new generation of ionogels: thiol-ene/ionic liquid polymer materials obtained *in situ* by photopolymerization, number 2017/27/B/ST8/00762.

Składam najserdeczniejsze podziękowania mojej Pani Promotor

dr hab. inż. Agnieszce Marcinkowskiej

*za dyskusje nad problemami badawczymi, bezustanną wiarę,
motywację, wsparcie na każdym etapie pracy, oraz możliwość
rozwoju i realizacji pracy doktorskiej pod jej kierunkiem*

Serdecznie dziękuję:

dr inż. Piotrowi Gajewskiemu

za zaangażowanie, pomoc oraz wsparcie w trakcie wykonywania badań oraz pisanie rozprawy doktorskiej

dr. hab. Andrzejowi Skrzypczakowi

za okazaną pomoc oraz rozmowy nad problemami badawczymi syntezy organiczej

*Rodzicom, siostrze, przyjaciołom za bezgraniczne wsparcie
okazane podczas studiów doktoranckich oraz w trakcie
przygotowywania rozprawy doktorskiej*

Spis treści

Wykaz skrótów	8
Wykaz publikacji monotematycznych.....	12
I. Streszczenie.....	14
II. Abstract	18
III. Wprowadzenie teoretyczne	22
1. Jonożele.....	22
1.1. Podział jonożeli.....	22
1.2. Jonożele polimerowe otrzymane metodą <i>in situ</i>	26
2. Rodnikowa polimeryzacja tiol – en.....	29
2.1. Mechanizm polimeryzacji.....	31
2.2. Kinetyka reakcji fotopolimeryzacji tiol – en	34
2.3. Polimeryzacja tiol – en – (met)akrylan.....	37
2.4. Fotopolimeryzacja tiol – en w rozpuszczalniku	39
2.4.1. Polimeryzacja dyspersyjna tiol – en.....	41
2.4.2. Mechanizm fotopolimeryzacji tiol – en w cieczach jonowych.....	42
3. Ciecze jonowe	44
3.1. Charakterystyka cieczy jonowych	44
3.2. Synteza cieczy jonowych.....	46
3.3. Właściwości cieczy jonowych	47
3.3.1. Polarność cieczy jonowych.....	49
3.4. Zastosowanie cieczy jonowych	54
4. Zastosowanie jonożeli.....	55
4.1. Żelowy elektrolit polimerowy - separator w kondensatorze elektrochemicznym	56
IV. Cel i zakres pracy	62
V. Omówienie najważniejszych osiągnięć zawartych w publikacjach.....	65

Wpływ budowy monomerów będących prekursorami matrycy tiol – en na syntezę i właściwości jonożeli	68
Wpływ budowy cieczy jonowych na syntezę i właściwości jonożeli	77
Wpływ dodatku niejonowego rozpuszczalnika organicznego na właściwości jonożelu	95
VI. Najważniejsze osiągnięcia naukowe opisane w publikacjach D-1 – D-6	106
VII. Literatura	109
Wykaz pozostałego dorobku naukowego	137
Publikacje składające się na rozprawę doktorską	144
Publikacja D-1	145
Publikacja D-2	163
Materiały uzupełniające do publikacji D-2.....	180
Publikacja D-3	186
Materiały uzupełniające do publikacji D-3.....	200
Publikacja D-4	203
Publikacja D-5	221
Materiały uzupełniające do publikacji D-5.....	241
Publikacja D-6	244
Oświadczenia współautorów	267

Wykaz skrótów

Kinetyka fotopolimeryzacji

R_i - szybkość inicjowania polimeryzacji, z ang. *initiation rate of polymerization*

R_p - ogólna szybkość polimeryzacji, z ang. *rate of polymerization*

R_{pSH} - szybkość polimeryzacji grup tiolowych, z ang. *propagation rates of thiol functional groups*

R_{pCC} - szybkość polimeryzacji wiązań podwójnych, z ang. *propagation rates of ene functional groups*

$R_{pS\cdot}$ - szybkość polimeryzacji rodników tiolowych, z ang. *propagation rates of thiyl radicals*

$R_{pC\cdot}$ - szybkość polimeryzacji rodników węglowych, z ang. *propagation rates of carbon radicals*

$R_{tS\cdot}$ - szybkość terminacji rodników tiolowych, z ang. *termination rates of thiyl radicals*

$R_{tC\cdot}$ - szybkość terminacji rodników węglowych, z ang. *termination rates of carbon radicals*

$[I]$, $[C=C]$, $[SH]$, $[C\cdot]$, $[S\cdot]$ - stężenia molowe: inicjatora, wiązań podwójnych, grup tiolowych, rodnika węglowego i tiolowego, z ang. *initiator, ene and thiol functional group, carbon and thiyl radicals concentration*

k_p - ogólna stała szybkości propagacji, z ang. *propagation rate constant*

k_{pSC} - stała szybkości propagacji (addycja rodnika tiolowego do wiązania podwójnego), z ang. *thiyl radical propagation rate constant*

k_{pCC} - stała szybkości propagacji (addycja rodnika węglowego do wiązania podwójnego), z ang. *carbon radical propagation rate constant*

k_{CT} - stała szybkości przeniesienia łańcucha, z ang. *chain-transfer rate constant*

k_t - ogólna stała szybkości terminacji (z założeniem rekombinacji), z ang. *termination rate constant*

k_{tSC} - stała szybkości terminacji (rekombinacja rodnika tiolowego z węglowym), z ang. *termination of thiol and carbon radicals rate constant*

k_{tSS} - stała szybkości terminacji (rekombinacja dwóch rodników tiolowych, z ang. *termination of thiol radicals rate constant*

k_{tCC} - stała szybkości terminacji (rekombinacja dwóch rodników węglowych), z ang. *termination of carbon radicals rate constant*

c - prędkość światła, z ang. *speed of light*

h - stała Plancka, z ang. *Planck's constant*

N_{AV} - liczba Avogadra, z ang. *Avagadro's number*

λ - długość fali, z ang. *wavelength*

ϵ - molowy współczynnik absorpcji, z ang. *molar absorption coefficient*

f - współczynnik efektywności inicjowania, z ang. *initiator efficiency*

I_0 - intensywność światła padającego, z ang. *incident light intensity*

x - rząd reakcji względem grup tiolowych, z ang. *reacting order scaling of thiol functional groups*

y - rząd reakcji względem wiązań podwójnych, z ang. *reacting order scaling of ene functional groups*

Rozpuszczalniki jonowe i niejonowe

[EMIm][NTf₂] - bis(trifluorometylosulfonyl)imidek 1-etylo-3-metyloimidazoliowy, z ang. *1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonfyl)imide*

[EMIm][OTf] - trifluorometylosulfonian 1-etylo-3-metyloimidazoliowy, z ang. *1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate*

[EMT][NTf₂] - bis(trifluorometylosulfonyl)imidek 1-etylo-4-metylo-1,2,4-triazoliowy, z ang. *1-ethyl-4-methyl-1,2,4-triazolium bis(trifluoromethylsulfonfyl)imide*

[BMIm][FSI] - bis(fluorosulfonyl)imidek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy, z ang. *1-butyl-3-methylimidazolium bis(fluorosulfonfyl)imide*

[BMIm][NTf₂] - bis(trifluorometylosulfonyl)imidek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy, z ang. *1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonfyl)imide*

[BMIm][OTf] - trifluorometylosulfonian 1-butylo-3-metyloimidazoliowy, z ang. *1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate*

[BMT][NTf₂] - bis(trifluorometylosulfonyl)imidek 1-butylo-4-metylo-1,2,4-triazoliowe, z ang. *1-butyl-4-methyl-1,2,4-triazolium bis(trifluoromethylsulfonfyl)imide*

[BPy][BF₄] - tetrafluoroboran 1-butylopirydyniowy, z ang. *1-butylpyridinium tetrafluoroborate*

[MMT][NTf₂] - bis(trifluorometylosulfonyl)imidek 1,4-dimetylo-1,2,4-triazoliowy, z ang. *1,4-dimethyl-1,2,4-triazolium bis(trifluoromethylsulfonfyl)imide*

[MET][NTf₂] - bis(trifluorometylosulfonyl)imidek 1-metylo-4-etylo-1,2,4-triazoliowy, z ang. *1-methyl-4-ethyl-1,2,4-triazolium bis(trifluoromethylsulfonfyl)imide*

[MPT][NTf₂] - bis(trifluorometylosulfonyl)imidek 1-metylo-4-propylo-1,2,4-triazoliowe, z ang. *1-methyl-4-propyl-1,2,4-triazolium bis(trifluoromethylsulfonfyl)imide*

[MBT][NTf₂] - bis(trifluorometylosulfonyl)imidek 1-metylo-4-butylo-1,2,4-triazoliowy, z ang. *1-methyl-4-butyl-1,2,4-triazolium bis(trifluoromethylsulfonfyl)imide*

[PMT][NTf₂] - bis(trifluorometylosulfonyl)imidek 1-propylo-4-metylo-1,2,4-triazoliowe, z ang. *1-propyl-4-methyl-1,2,4-triazolium bis(trifluoromethylsulfonfyl)imide*

DMC - węglan dimetylu, z ang. *dimethyl carbonate*

DMF - dimetyloformamid, z ang. *dimethylformamide*

DMSO - dimetylosulfotlenek, z ang. *dimethyl sulfoxide*

EC - węglan etylenu, z ang. *ethylene carbonate*

EMC - węglan etylometyłu, z ang. *ethyl methyl carbonate*

GDILs - podwójne dikationowe ciecze jonowe, z ang. *gemi dicationic ionic liquids*; (forma pojedyncza GDIL).

ILs - ciecze jonowe, z ang. *ionic liquids*; (forma pojedyncza IL)

MILs - monomeryczne ciecze jonowe, z ang. *monomeric ionic liquids* (forma pojedyncza MIL)

PC - węgiel propylenu, z ang. *propylene carbonate*

PILs - poli(ciecze jonowe), z ang. *poly(ionic liquids)*; (forma pojedyncza PIL)

RTILs - niskotemperaturowe ciecze jonowe, z ang. *room temperature ionic liquids* (forma pojedyncza RTIL)

THF - tetrahydrofuran, z ang. *tetrahydrofuran*

TSILs - zadaniowo specyficzne ciecze jonowe, z ang. *task specific ionic liquids* (forma pojedyncza TSIL)

Monomery, inicjatory polimeryzacji i polimery

DAP - ftalan diallilu, z ang. *diallyl phthalate*

DMPA - 2,2-dimetoksy-2-fenylacetofenon, z ang. *2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone*

EDDT - 2,2'-(etylenodioksy)dietanol, z ang. *2,2-(ethylenedioxy)diethanol*

GBDA - 1,1,2,2-tetraalliloksyetan z ang. *glyoxal bis(diallyl acetal)*

PDMS - poli(dimetylosiloksan), z ang. *polydimethylsiloxane*

PEO - poli(tlenek etylenu), z ang. *polyethylene oxide*

PETMP - tetrakis(3-merkaptopropionian) pentaerytrytu, z ang. *pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate)*

PETMB - tetrakis(3-merkaptomaślan) pentaerytrytu, z ang. *pentaerythritol tetrakis(3-mercaptobutyrate)*

PMMA - poli(metakrylanu metylu), z ang. *poly(methyl methacrylate)*

POSS - poliedryczny oligomeryczny silseskwioxan, z ang. *polyhedral oligomeric silsesquioxane*

PUR - poliuretan, z ang. *polyurethane*

PVDF - poli(fluorek winylidenu), z ang. *poly(vinylidene fluoride)*

TAT - 2,4,6-trialliloksy-1,3,5-triazyna, z ang. *2,4,6-tris(allyloxy)-1,3,5-triazine*

TATT - 1,3,5-triallilo-1,3,5-triazyno-2,4,6(1H,3H,5H)-trion, z ang. *1,3,5-triallyl-1,3,5-triazine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione*

TEGDVE - eter diwinylowy glikolu trietylenowego, z ang. *tri(ethylene glycol) divinyl ether*

TMTT - 1,3,5-trimerkaptomaślan-1,3,5-triazyno-2,4,6(1H,3H,5H)-trion, z ang. *1,3,5-Tris[2-(3-mercaptobutanoyloxy) ethyl]-1,3,5-triazine-2,4,6 (1H,3H,5H)-trione*

TMPTA - triakrylanu trimetylopropanu, z ang. *trimethylolpropane triacrylate*

TMPTP - tris(3-merkaptopropionian) trimetyloopropanu, z ang. *trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate)*

Metody badawcze

¹H NMR - protonowa spektroskopia rezonansu magnetycznego, z ang. *proton nuclear magnetic resonance*

¹³C NMR - węglowa spektroskopia rezonansu magnetycznego, z ang. *carbon nuclear magnetic resonance*

DSC - różnicowa kalorymetria skaningowa, z ang. *differential scanning calorimetry*

EIS - elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna, z ang. *electrochemical impedance spectroscopy*

FTIR - spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera, z ang. *fourier transform infrared spectroscopy*

LSV - woltamperometria z liniową zmianą potencjału, ang. *linear sweep voltammetry*

SEM - skaningowa mikroskopia elektronowa, z ang. *scanning electron microscopy*

TGA - analiza termogravimetryczna, z ang. *thermogravimetric analysis*

Pozostałe

AC – węgiel aktywowany, z ang. *activated carbon*

API - substancja czynna, z ang. *active pharmaceutical ingredient*

ECC - kondensator elektrochemiczny, z ang. *electrochemical capacitor*

EDLC - kondensator podwójnej warstwy elektrycznej, z ang. *electrical double-layer capacitor*

GPE - żelowy elektrolit polimerowy, z ang. *gel polymer electrolyte*

HBA - zdolności protonoakceptorowe, z ang. *hydrogen-bond accepting ability*

HBD - zdolności protonodonorowe, z ang. *hydrogen-bond donating ability*

HPE - hydrożelowy elektrolit polimerowy, z ang. *hydrogel polymer electrolyte*

IGPE - jonożelowy elektrolit polimerowy, z ang. *ionogel polymer electrolyte*

LMWD - małowcząsteczkowy żelator organiczny, z ang. *low molecular weight gelator*

OGPE - organiczny żelowy elektrolit polimerowy, z ang. *organic gel polymer electrolyte*

SET - przeniesienie pojedynczego elektronu, z ang. *single-electron transfer*

TEC - reakcja tiol – en/klik, z ang. *Thiol – ene Click*

Wykaz publikacji monotematycznych

- D-1. *The Influence of Monomer Structure on the Properties of Ionogels Obtained by Thiol–Ene Photopolymerization*
A. Lewandowska*, P. Gajewski*, K. Szcześniak, A. Marcinkowska
Gels 2021, 7, 214 IF = 4,432
Mój udział w przygotowaniu publikacji obejmował: opracowanie metodyki wyznaczenia parametrów solwatochromowych Kamleta-Tafta, dobór składników kompozycji, zaplanowanie i wykonanie części doświadczalnej (badanie kinetyki fotopolimeryzacji, oddziaływań międzycząsteczkowych, synteza oraz badanie właściwości jonożeli), analizę i interpretację zebranych danych eksperymentalnych oraz udział w napisaniu oryginalnej wersji manuskryptu.
- D-2. *Optimization of Ionogel Polymer Electrolytes Composition for Their Best Performance in Electric Double Layer Capacitor*
P. Gajewski*, A. Lewandowska*, K. Szcześniak, A. Voelkel, A. Marcinkowska
ChemElectroChem 2022, 9, e202200745-1-e202200745-16 IF = 4,782
Mój udział w przygotowaniu publikacji obejmował: dobór składników kompozycji, zaplanowanie i wykonanie części doświadczalnej (synteza oraz badanie właściwości jonożeli), analizę i interpretację zebranych danych eksperymentalnych oraz udział w napisaniu oryginalnej wersji manuskryptu.
- D-3. *Ionogels Obtained by Thiol-Ene Photopolymerization—Physicochemical Characterization and Application in Electrochemical Capacitors*
A. Marcinkowska*, P. Gajewski, K. Szcześniak, M. Sadej, A. Lewandowska
Molecules 2021, 26, 758 IF = 4,927
Mój udział w przygotowaniu publikacji obejmował: dobór składników kompozycji, zaplanowanie i wykonanie części doświadczalnej (synteza oraz badanie właściwości jonożeli), analizę i interpretację wyników oraz udział w napisaniu oryginalnej wersji manuskryptu.
- D-4. *Thiol-ene ionogels based on polymerizable imidazolium ionic liquid*
A. Lewandowska*, P. Gajewski, K. Szcześniak, Z. Fojud, M. Robakowska, A. Skrzypczak, A. Voelkel, A. Marcinkowska*
Polymer Chemistry 2022, 13, 3154–3170 IF = 5,364

Mój udział w przygotowaniu publikacji obejmował: dobór składników kompozycji, zaplanowanie i wykonanie części doświadczalnej: badanie kinetyki fotopolimeryzacji, oddziaływań międzycząsteczkowych, syntezę oraz badanie właściwości jonożeli, interpretację wyników i udział w napisaniu manuskryptu.

D-5. *Modification of Thiol-Ene Ionogels with Octakis(methacryloxypropyl) Silsesquioxane*

A. Lewandowska, P. Gajewski, K. Szcześniak, M. Sadej, P. Patelski, A. Marcinkowska*

Polymers 2021, 13, 385

IF = 4,967

Mój udział w przygotowaniu publikacji obejmował: zaplanowanie i wykonanie części doświadczalnej, tj. badanie kinetyki fotopolimeryzacji, wyznaczenie parametrów solwatochromowych Kamleta-Tafta, syntezę oraz badanie właściwości modyfikowanych GPE, interpretację wyników oraz udział w napisaniu manuskryptu.

D-6. *Gel Polymer Electrolytes with Mixture of Triazolium Ionic Liquids and Propylene Carbonate*

A. Lewandowska*, P. Gajewski, K. Szcześniak*, A. Marcinkowska

Gels 2022, 8, 370

IF = 4,432

Mój udział w przygotowaniu publikacji obejmował: opracowanie koncepcji badań, wykonanie części doświadczalnej, tj. syntezy triazoliowych cieczy jonowych oraz analizy spektralnej otrzymanych związków, badań kinetyki fotopolimeryzacji, wyznaczenia parametrów solwatochromowych Kamleta-Tafta, syntezy oraz badań właściwości jonożeli, analizy i interpretacji zebranych danych eksperymentalnych oraz udział w napisaniu oryginalnej wersji manuskryptu.

Symaryczny IF = 24,472

*Autor korespondencyjny

I. Streszczenie

Nieustanny rozwój cywilizacji wiąże się z rosnącym zapotrzebowaniem na materiały o polepszonych oraz nowych, nieznanych właściwościach. Dużo uwagi poświęca się urządzeniom do magazynowania energii ze względu na rosnące zapotrzebowanie na energię elektryczną, m. in. w pojazdach elektrycznych, mikroelektronice, urządzeniach biokompatybilnych czy elastycznej elektronice. Jednym z takich urządzeń jest kondensator elektrochemiczny, zbudowany z dwóch elektrod oddzielonych separatorem oraz elektrolitu. Zarówno materiał elektrodowy jak i elektrolit wpływają na jego wydajność. Wady elektrolitu, tj. parowanie rozpuszczalnika lub jego wyciek, powodują spadek wydajności kondensatora elektrochemicznego. Dlatego poszukuje się rozwiązań zapobiegających tym wadom. Jednym z nich jest stosowanie żelowych elektrolitów polimerowych (GPE) spełniających funkcje zarówno elektrolitu jak i separatora. Żelowe elektrolity polimerowe powinny charakteryzować się wysoką elastycznością, a jednocześnie mieć właściwości przewodzące oraz zachowywać stabilność wymiarową podczas pracy urządzenia. Materiałami, które wychodzą naprzeciw stawianym oczekiwaniom są jonożele polimerowe. Zaliczane są one do hybrydowych materiałów powstałych w wyniku immobilizacji cieczy jonowej w matrycy polimerowej. Taka budowa pozwala na zachowanie charakterystycznych właściwości cieczy jonowej, jak: przewodnictwo jonowe czy niska prężność par, przy równoczesnej utracie płynności. W związku z hybrydową strukturą jonożeli na ich właściwości wpływa zarówno budowa matrycy polimerowej, jak i cieczy jonowej, a oddziaływania między nimi są decydujące w utrzymaniu stabilnej wymiarowo struktury. Jonożele powinny charakteryzować się wysokim przewodnictwem jonowym ($> 1 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$), dobrą wytrzymałością mechaniczną, która pozwoli na uzyskanie GPE o jak najmniejszej grubości, tj. rzędu kilkudziesięciu mikrometrów, przy jednoczesnym braku wycieku elektrolitu z materiału, przekładając się tym samym na dobre parametry pracy kondensatora elektrochemicznego.

Biorąc pod uwagę powyższe wymagania, w niniejszej pracy doktorskiej, na którą składa się cykl 6 publikacji monotematycznych, podjęto się badań nad zaprojektowaniem oraz syntezą materiałów jonożelowych mogących znaleźć zastosowanie jako GPE w kondensatorach elektrochemicznych. Do syntezy wybrano metodę *in situ*, która polega na polimeryzacji monomerów rozpuszczonych w cieczy jonowej i zaliczana jest do jednoetapowej reakcji „*one-pot reaction*”. Reakcje inicjowano fotochemicznie, co

pozwoiliło na prowadzenie procesu w temperaturze otoczenia, przy małym zużyciu energii, dodatkowo zapewniając krótki czas reakcji. Z doniesień literaturowych wynika, że do syntezy takich materiałów najczęściej stosowana jest polimeryzacja (met)akrylanów, która obok wielu zalet posiada również wady, jak: wrażliwość na tlen, skurcz polimeryzacyjny czy tworzenie heterogenicznej sieci polimerowej. W celu wyeliminowania tych wad wybrano metodę polimeryzacji tiol – en, która prowadzi do utworzenia homogenicznej sieci polimerowej oraz niewielkiego skurczu polimeryzacyjnego przy dużej szybkości reakcji. Dodatkowo dzięki obecności tiolu reakcja ta jest niewrażliwa na inhibicję tlenową.

Jonozele do zastosowań w kondensatorach elektrochemicznych powinny charakteryzować się zarówno dobrymi właściwościami mechanicznymi jak i przewodzącymi oraz brakiem wycieku elektrolitu. Dlatego w ramach pracy badano zarówno wpływ budowy monomerów, jak i cieczy jonowych oraz dodatkowo organicznego rozpuszczalnika i modyfikatorów na przebieg procesu polimeryzacji jak i właściwości otrzymanych jonozelei.

W pierwszym etapie przedkładanej dysertacji, którą stanowi cykl 6 monotematycznych publikacji, przeprowadzono badania wpływu budowy monomerów, zarówno tioli jak i enów, na kinetykę reakcji fotopolimeryzacji tiol – en oraz właściwości mechaniczne i przewodzące jonozelei. W publikacji **D-1** „*The Influence of Monomer Structure on the Properties of Ionogels Obtained by Thiol – Ene Photopolymerization*” określono wpływ funkcyjności monomerów jak i ich struktury, tj. alifatycznej i aromatycznej enów oraz rzędowości tiolu, na przebieg reakcji polimeryzacji w cieczy jonowej jak i na właściwości jonozelei. Polarność stosowanych monomerów jak i cieczy jonowej wpływa na kinetykę i mechanizm polimeryzacji, który w przeprowadzonych badaniach był dyspersyjny. Dzięki temu otrzymano matryce polimerowe o strukturze połączonych mikrosfer o różnym stopniu koagulacji (wzrost koagulacji wiązał się z mniejszą funkcyjnością monomerów). To skutkowało wystąpieniem separacji faz polimer-IL wpływając na wzrost przewodnictwa jonowego jonozelei. Rozmiar i sposób łączenia mikrosfer polimerowych wpływa również na wytrzymałość na przebicie otrzymanych jonozelei. Przeprowadzone badania pozwoliły na wytypowanie układów o najlepszych właściwościach mechanicznych i przewodzących do syntezy GPE. Ze względu na powiązanie kinetyki reakcji jak i właściwości jonozelei z polarnością

stosowanych związków opracowano metodykę wyznaczania solwatochromowych parametrów Kamleta-Tafta. W kolejnej publikacji **D-2 „*Optimization of Ionogel Polymer Electrolytes Composition for their Best Performance in Electric Double Layer Capacitor*”** zoptymalizowano skład jonożelu w kierunku otrzymania materiału łączącego wysokie przewodnictwo jonowe z dobrymi właściwościami mechanicznymi jak i odpowiednimi oddziaływaniami międzycząsteczkowymi, które z jednej strony pozwalają otrzymać układ z częściową separacją faz, a z drugiej zapobiegają wyciekowi elektrolitu. To pozwoliło na zredukowanie grubości jonożelu zastosowanego w kondensatorze elektrochemicznym i tym samym znaczne poprawienie jego gęstości mocy i energii oraz otrzymanie GPE o lepszych właściwościach niż opisywane w literaturze. Poprawę właściwości mechanicznych uzyskano przez wprowadzenie do kompozycji fotoutwardzalnej akrylanów, co wpłynęło na pojawienie się dodatkowego mechanizmu reakcji, tj. polimeryzacji łańcuchowej, obok polimeryzacji stopniowej.

W ramach kolejnego etapu badań określono wpływ drugiego składnika jonożelu, tj. cieczy jonowej, na kinetykę procesu fotopolimeryzacji tiol – en jak i właściwości jonożeli. W publikacji **D-3 „*Ionogels Obtained by Thiol – Ene Photopolymerization – Physicochemical Characterization and Application in Electrochemical Capacitors*”**, określono wpływ budowy stosowanych w elektrochemii imidazoliowych cieczy jonowych (kationy: [EMIm]⁺, [BMIm]⁺, aniony: [NTf₂]⁻, [OTf]⁻) na właściwości mechaniczne oraz przewodzące GPE, jak również zbadano ich wpływ na parametry pracy kondensatora EDLC. Przeprowadzone badania wykazały, że jonożele z cieczą jonową z anionem [NTf₂]⁻ charakteryzują się lepszymi właściwościami mechanicznymi i przewodzącymi, ze względu na silniejsze oddziaływania z matrycą polimerową, co skutkuje większą aglomeracją cząsteczek polimeru i tym samym większą powierzchnią łączenia mikrosfer polimerowych. Wyniki tych badań skorelowane są z parametrami Kamleta-Tafta. Następnie w publikacji **D-4 „*Thiol – ene ionogels based on polymerizable imidazolium ionic liquids*”** podjęto badania nad możliwością poprawy kompatybilności między składnikami jonożelu. W tym celu do kompozycji fotoutwardzalnej wprowadzono monomeryczne ciecze jonowe (MIL), które zaprojektowano i zsyntezowano w ramach pracy. Modyfikacja matrycy polimerowej dodatkiem MIL wpłynęła na poprawę oddziaływań polimer-IL zapobiegając wyciekowi cieczy jonowej nie tylko w temperaturze pokojowej, ale i podwyższonej (80°C).

Dodatkowo wprowadzenie MIL uniemożliwia krystalizację IL i pozwala na stosowanie tych materiałów w szerokim zakresie temperatur od -80°C do 250°C . Wykazano również wpływ budowy kationu MIL na kinetykę fotopolimeryzacji thiol – en, co wiąże się m.in. z różną gęstością elektronową wiązania nienasyconego, czy zmianą oddziaływań przez wiązania wodorowe lub oddziaływań van der Waalsa. Udowodniono również wpływ oddziaływań międzycząsteczkowych na właściwości mechaniczne jonożeli.

Wszystkie jonożele otrzymane w ramach prowadzonych prac przedstawionych w publikacjach **D-1 – D-4** spełniają warunek stawiany GPE, tj. przewodnictwo jonowe $\sigma > 1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. W kolejnych pracach wprowadzono do cieczy jonowej rozpuszczalnik organiczny, węgiel propylenu (PC), w celu poprawy tego parametru. Dodatek PC spowodował jednak pogorszenie oddziaływań pomiędzy składnikami jonożelu, co skutkowało wyciekami elektrolitu. W publikacji **D-5** „*Modification of Thiol – Ene Ionogels with Octakis(methacryloxypropyl) Silsesquioxane*” zmodyfikowano matrycę polimerową dodatkiem poliedrycznego oligomerycznego silseskwioksanu funkcjonalizowanego grupami metakrylowymi. Dzięki temu wyeliminowano tę wadę oraz poprawiono właściwości mechaniczne GPE. Analiza wyników prac eksperymentalnych potwierdziła również wzrost przewodnictwa jonowego jonożeli w odniesieniu do jonożeli polimer-IL. Pozwoliło to zastosować otrzymane GPE w kondensatorach EDLC. Przeprowadzone badania wykazały, że charakteryzują się one lepszymi parametrami pracy niż EDLC z GPE bez dodatku rozpuszczalnika organicznego. Innym kierunkiem badań, który pozwolił wyeliminować wyciek elektrolitu z jonożeli z dodatkiem PC, było zastosowanie triazoliowych cieczy jonowych. Dlatego kluczowym elementem pracy **D-6** „*Gel Polymer Electrolytes with Mixture of Triazolium Ionic Liquids and Propylene Carbonate*” było zaprojektowanie struktury i synteza triazoliowych cieczy jonowych oraz synteza jonożeli w obecności IL + PC. Analiza przeprowadzonych badań wykazała wpływ budowy cieczy jonowych na kinetykę procesu polimeryzacji jak i morfologię jonożeli, którą można skorelować z ich przewodnictwem jonowym oraz właściwościami mechanicznymi. Zamiana imidazoliowej cieczy jonowej na triazoliową ciecz jonową pozwoliła uniknąć problemu wycieku elektrolitu bez dodatkowej modyfikacji matrycy polimerowej, jak również zachować odpowiednie właściwości mechaniczne i wysokie przewodnictwo jonowe jonożelu.

II. Abstract

The continuous development of civilization is associated with the growing demand for materials with improved and new unknown properties. Much attention is focused on energy storage devices due to the growing demand for electricity, e.g. in electric vehicles, microelectronics, biocompatible devices, or flexible electronics. One of such devices is an electrochemical capacitor, made of two electrodes separated by a separator and an electrolyte. Both the electrode material and the electrolyte affect its performance. Electrolyte defects, i.e. solvent evaporation or leakage, cause a decrease in the efficiency of the electrochemical capacitor. Therefore, solutions are sought to prevent these defects. One of them is the use of gel polymer electrolytes (GPEs) that perform the functions of both the electrolyte and the separator. Gel polymer electrolytes should be characterized by high flexibility, and at the same time have conductive properties and maintain dimensional stability during the operation of the device. Materials that meet the expectations are polymer ionogels. They are classified as hybrid materials obtained by immobilization of an ionic liquid in a polymer matrix. This construction allows to maintain the characteristic properties of the ionic liquid, such as: ionic conductivity or low vapour pressure, while losing liquidity. Due to the hybrid structure of ionogels, their properties are influenced by both the structure of the polymer matrix and the ionic liquid, and the interactions between them are decisive in maintaining a dimensionally stable structure. Ionogels should be characterized by high ionic conductivity ($> 1\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) and good mechanical strength, which will allow to obtain GPE of the smallest thickness, i.e. in the order of several tens of micrometers, without leakage of electrolyte from the material, thus translating into good operating parameters of the electrochemical capacitor.

Taking into account the above requirements, in this doctoral thesis, which consists of a series of 6 monothematic publications, research has been undertaken on the design and synthesis of ionogel materials that can be used as GPE in electrochemical capacitors. The *in situ* method was chosen for the synthesis, which consists of the polymerization of monomers dissolved in an ionic liquid and is classified as a "*one-pot reaction*". Reactions were initiated photochemically, which allowed the process to be carried out at ambient temperature, with low energy consumption, additionally ensuring a short reaction time. The literature reports show that the polymerization of (meth)acrylates is most often used for the synthesis of such materials, which, apart from many advantages, also has

disadvantages, such as: sensitivity to oxygen, polymerization shrinkage or the formation of a heterogeneous polymer network. In order to eliminate these disadvantages, the thiol – ene polymerization was chosen, which leads to the formation of a homogeneous polymer network and low polymerization shrinkage at a high reaction rate. Furthermore, due to the presence of a thiol, this reaction is insensitive to oxygen inhibition.

Ionogels for use in electrochemical capacitors should be characterized by good mechanical and conductive properties and no electrolyte leakage. Therefore, as part of the work, both the effects of the structure of monomers, ionic liquids as well as an organic solvent and modifiers, on the course of the polymerization process and the properties of the obtained ionogels were examined.

In the first stage of the submitted dissertation, which is a series of six monothematic publications, research was carried out on the influence of the structure of monomers, both thiols and enes, on the kinetics of the thiol – ene photopolymerization reaction and the mechanical and conductive properties of ionogels. In publication **D-1 "The Influence of Monomer Structure on the Properties of Ionogels Obtained by Thiol – Ene Photopolymerization"** the influence of monomer functionality and their structure, i.e. aliphatic and aromatic enes and thiol order, on the course of the polymerization reaction in the ionic liquid was determined as well as the properties of ionogels. The polarity of the monomers and the ionic liquid used affects the kinetics and mechanism of polymerization, which was dispersive in the studies. As a result, polymer matrices with a structure of connected microspheres with different degrees of coagulation were obtained (an increase in coagulation was associated with a lower functionality of the monomers). This resulted in the occurrence of polymer-IL phase separation, influencing the increase in ionogel conductivity. The size and method of joining the polymer microspheres also affect the puncture strength of the obtained ionogels. The conducted research allowed the selection of systems with the best mechanical and conductive properties for the synthesis of GPE. Due to the link between the kinetics of the reaction and the properties of ionogels with the polarity of the compounds used, a methodology for determining the Kamlet-Taft solvatochromic parameters was developed. In the next publication **D-2 "Optimization of Ionogel Polymer Electrolytes Composition for their Best Performance in Electric Double Layer Capacitor"** the ionogel composition was optimized towards obtaining a material that combines high ionic conductivity with good

mechanical properties and appropriate intermolecular interactions, which on the one hand allows obtaining a system with partial phase separation and, on the other hand, prevents electrolyte leakage. This made reducing the thickness of the ionogel used in the electrochemical capacitor it possible and thus significantly improve its power and energy density and obtain a GPE with properties better than those described in the literature. The improvement of mechanical properties was obtained by introducing acrylates to the photocurable composition, which resulted in the appearance of chain polymerization, in addition to step polymerization.

As part of the next stage of research, the effect of the second component of the ionogel, i.e. the ionic liquid, on the kinetics of the thiol – ene photopolymerization process and the properties of ionogels was determined. In publication **D-3** *"Ionogels Obtained by Thiol – Ene Photopolymerization – Physicochemical Characterization and Application in Electrochemical Capacitors"*, the influence of the structure of imidazolium ionic liquids used in electrochemistry (cations: [EMIm]⁺, [BMIm]⁺, anions: [NTf₂]⁻, [OTf]⁻) on the mechanical and conductive properties of the GPE, as well as their impact on the operating parameters of the EDLC capacitor. The conducted research showed that ionogels with an ionic liquid with anion [NTf₂]⁻ are characterized by better mechanical and conductive properties due to stronger interactions with the polymer matrix, which results in greater agglomeration of polymer molecules and thus a larger connecting surface of polymer microspheres. The results of these studies are in correlation with the Kamlet – Taft parameters. Subsequently, in publication **D-4** *"Thiol – ene ionogels based on polymerizable imidazolium ionic liquids"* research was undertaken on the possibility of improving the compatibility between ionogel components. For this purpose, monomeric ionic liquids (MILs) were introduced into the photocurable composition, which were designed and synthesized as part of the work. Modification of the polymer matrix with the addition of MIL improved the polymer-IL interactions, preventing the leakage of the ionic liquid not only at room temperature but also at elevated temperature (80°C). In addition, the introduction of MIL prevents the crystallization of IL and allows the use of these materials in a wide range of temperatures from -80°C to 250°C. The influence of the structure of the MIL cation on the kinetics of thiol – ene photopolymerization was also demonstrated, which is associated with, among others, with different electron densities of unsaturated bonds, or changes of interactions

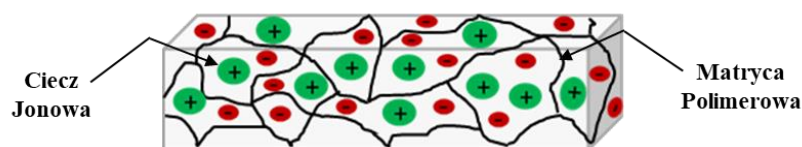
through hydrogen bonds or van der Waals interactions. The influence of intermolecular interactions on the mechanical properties of ionogels has also been proven.

All ionogels obtained as part of the work presented in publications **D-1 – D-4** meet the GPE condition, i.e. ionic conductivity $\sigma > 1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. In following works, an organic solvent, propylene carbonate (PC), was introduced into the ionic liquid in order to improve this parameter. However, the addition of PC caused a deterioration of the interactions in the ionogel with the imidazolium ionic liquids, which resulted in leakage of the electrolyte. In publication **D-5** "*Modification of Thiol – Ene Ionogels with Octakis(methacryloxypropyl) Silsesquioxane*" the polymer matrix was modified with the addition of polyhedral oligomeric silsesquioxane functionalized with methacrylic groups. As a result, this defect was eliminated and the mechanical properties of GPE were improved. The analysis of the results of the experimental work also confirmed the increase in the ionic conductivity of the ionogels in relation to polymer-IL ionogels. This allowed the obtained GPE to be used in EDLC capacitors. The conducted tests showed that they are characterized by better operating parameters than EDLC with GPE without the addition of an organic solvent. Another direction of investigation, which allowed to eliminate electrolyte leakage from ionogels with the addition of PC, was the use of triazolium ionic liquids. Therefore, the key element of the **D-6** work "*Gel Polymer Electrolytes with Mixture of Triazolium Ionic Liquids and Propylene Carbonate*" was the design of the structure and synthesis of triazolium ionic liquids and the synthesis of ionogels in the presence of IL + PC. The analysis of the conducted research showed the influence of ionic liquids on the kinetics of the polymerization process as well as the morphology of ionogels, which can be correlated with their ionic conductivity and mechanical properties. Replacing the imidazolium ionic liquid with a triazolium ionic liquid allowed for avoiding the problem of electrolyte leakage without additional modification of the polymer matrix, as well as maintaining the appropriate mechanical properties and high ionic conductivity of the ionogel.

III. Wprowadzenie teoretyczne

1. Jonożele

Jonożele w literaturze opisywane są jako hybrydowe materiały nowej generacji, w których ciecz jonowa (ang. *Ionic Liquid*, IL) unieruchomiona jest w stałej matrycy (Rys. 1). Materiał jonożelowy można zatem postrzegać jako trójwymiarową sieć tworzoną przez dwie wzajemnie przenikające się fazy, tj. ciała stałego i cieczy. Ta unikalna struktura zapewnia przestrzenną stabilność IL, jednocześnie zachowując jej charakterystyczne właściwości, m.in. wysokie przewodnictwo jonowe, niską prężność par, stabilność termiczną oraz elektrochemiczną. Dodatkowo obecność matrycy nadaje jonożelom doskonałe właściwości mechaniczne, m.in. odporność na rozerwanie oraz zdolność szybkiego powrotu do stanu wyjściowego po odkształceniu¹⁻¹¹.

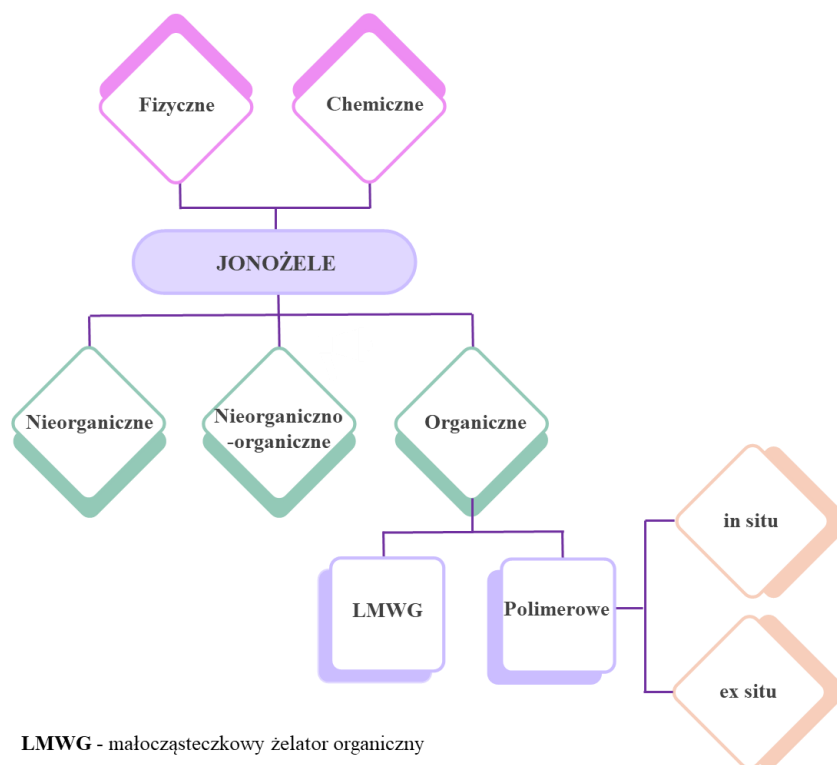


Rys. 1. Schematyczna budowa jonożelu z matrycą polimerową^{2,5,10}.

Z materiałem jonożelowym po raz pierwszy spotkano się w pracy Shenga Dai i współpracowników¹². Autorzy unieruchomili IL w porach żelu krzemionkowego, otrzymując nowej klasy materiał hybrydowy określony mianem jonożelu^{12,13}. Obecnie otrzymuje się jonożele zbudowane z matryc zarówno nieorganicznych, jak i organicznych, w tym także polimerowych. Rosnące zapotrzebowanie na nowoczesne materiały o polepszonych właściwościach, czy uzyskanie nowej klasy materiałów o nieznanym do tej pory właściwościach sprawiły, że jonożele zajęły szczególne miejsce w wielu dziedzinach nauki czy gałęziach przemysłu m.in. w elektrochemii oraz farmacji. Dodatkowo duży wybór związków, które mogą pełnić funkcję matrycy, jak i popularność ILs sprawia, że można zaprojektować materiały o pożądanym właściwościach^{3,10,13}.

1.1. Podział jonożeli

Jonożele można sklasyfikować na kilka sposobów, jednak w literaturze najczęściej stosuje się trzy kryteria podziału: ze względu na rodzaj matrycy, sposób jej otrzymywania oraz metodę syntezy tych materiałów (Rys. 2)^{5,10,13}.



Rys. 2. Schematyczny podział jonożeli ^{5,10,13}.

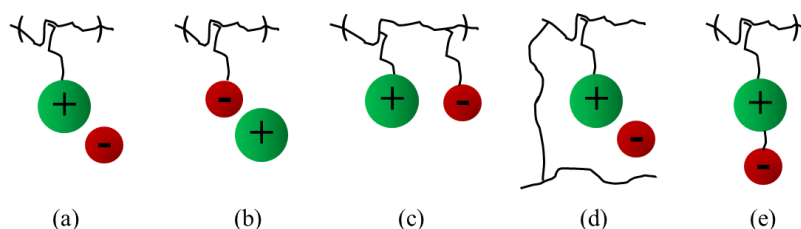
Materiały jonożelowe, ze względu na sposób sieciowania matrycy, podzielono na jonozele sieciowane chemicznie lub fizycznie. Fizyczne sieciowanie zachodzi głównie w wyniku tworzenia wiązań wodorowych, oddziaływań van der Waalsa, elektrostatycznych czy π - π . Tworzenie takiej sieci często jest odwracalne, a materiały mają małą wytrzymałość mechaniczną. W sieciowaniu chemicznym matryca powstaje w wyniku tworzenia wiązań kowalencyjnych, dzięki czemu materiały charakteryzują się dobrą wytrzymałością mechaniczną ^{10,14,15}.

Według kryterium obejmującego rodzaj matrycy, która tworzy pewnego rodzaju szkielet jonożelu, materiały te dzieli się na nieorganiczne, organiczne oraz organiczno-nieorganiczne ^{5,10,13,16}. Jonozele nieorganiczne mogą być zbudowane z matrycy utworzonej przez nanorurki węglowe („Bucky gel”) ^{3,17,18}, przez porowate krzemionki ^{19,20}, czy tlenki nanocząstek krzemu oraz tytanu ^{21,22}. Zawartość matrycy w tych materiałach jest niewielka, a w przypadku jonożeli krzemionkowych czy zawierających nanorurki węglowe, może wynosić od 2% do 3% mas. Struktura jonożelu uzyskiwana jest głównie dzięki oddziaływaniom elektrostatycznym oraz oddziaływaniom van der Waalsa między kationem IL a nanorurkami węglowymi ^{23,24}, lub dzięki tworzeniu wiązań wodorowych między kationem IL a grupami funkcyjnymi krzemionki ²⁵. Jonozele

nieorganiczne, w których matryca powstaje dzięki sieciowaniu fizycznemu, otrzymuje się w procesie zol-żel lub w wyniku dyspergowania cząstek materiału nieorganicznego w IL^{13,26,27}. W przypadku dyspergowania cząstek krzemionki w IL często dochodzi do ich koloidalnej agregacji, co prowadzi do niestabilności układu²⁸. Do drugiej grupy należą jonozele organiczne, w których matrycę otrzymuje się z małowcząsteczkowych żelatorów organicznych (ang. *low molecular weight gelator*, LMWG), jak i polimerów. Najczęściej jako LMWG stosuje się kwas L-glutaminowy, aminokwasy, węglowodany oraz pochodne cholesterolu²⁹⁻³². Struktura matrycy utrzymywana jest dzięki fizycznym oddziaływaniom, co skutkuje otrzymaniem materiałów o małej odporności mechanicznej w porównaniu do matryc polimerowych³³. Dużą grupę jonożeli organicznych stanowią materiały zbudowane z matrycy polimerowej m.in. z polidimetylosiloksanu (PDMS)³⁴, poli(tlenku etylenu) (PEO)^{35,36}, poli(metakrylanu metylu) (PMMA)^{37,38}, poli(fluorku winylidenu) (PVDF)^{16,39}, poliuretanów (PUR)⁴⁰, poli(met)akrylanów⁴¹⁻⁴⁶, jak również z naturalnych polimerów takich jak chityna czy celuloza^{47,48}. Takie jonozele zazwyczaj charakteryzują się dobrą wytrzymałością mechaniczną, jak i przewodnictwem jonowym, a duża dostępność polimerów i monomerów będących prekursorami matrycy sprawia, że można zaprojektować materiał o określonych, wymaganych właściwościach^{5,10,49}. Do ostatniej grupy należą materiały hybrydowe organiczno-nieorganiczne, zbudowane z matrycy polimerowej modyfikowanej nieorganicznymi napełniaczami np. krzemionkami^{39,50}, nanorurkami węglowymi⁵¹, poliedrycznymi oligomerycznymi silseskwioxanami (ang. *polyhedral oligomeric silsesquioxane*, POSS)⁵², czy grafenem⁵³. Dodatek napełniaczy nieorganicznych może redukować efekt plastyfikujący wywierany przez IL na matrycę polimerową oraz zwiększyć jej stabilność termiczną czy wytrzymałość mechaniczną¹. Z drugiej strony IL może poprawić kompatybilność pomiędzy matrycą polimerową a napełniaczem⁵⁴. W przypadku matrycy zbudowanej z krystalicznych polimerów, takich jak np. PEO, napełniacz obniża krystaliczność polimeru, wzmacniając obszar amorficzny. Dodatek napełniacza prowadzi do zakłócenia gęstości sieciowania polimeru, tym samym hamując rekrytalizację polimeru, i poprawiając przewodnictwo jonowe, ze względu na łatwiejszą migrację jonów^{36,55}.

Odrębną grupę stanowią materiały, w których jony są kowalencyjnie połączone przez utworzony szkielet polimerowy. Materiały takie określane są w literaturze jako poli(ciecze jonowe) (ang. *poly(ionic liquid)*, PIL)⁵⁶⁻⁶⁰, polimery jonowe (ang. *ionic*

polymers) ⁶¹, spolimeryzowane ciecze jonowe (ang. *polymerized ionic liquids*) ⁶². Poli(ciecze jonowe) można otrzymać w reakcji polimeryzacji monomerycznej cieczy jonowej (ang. *monomeric ionic liquid*, MIL), która pełni rolę monomeru z wiązaniami nienasyconymi, oraz równocześnie jest źródłem jonów ^{58,63–66}. Najczęściej stosowane są monomery MIL funkcjonalizowane reaktywną grupą (met)akrylową ^{67–70}, winylową ^{58,62,66,69} oraz styrenową ^{67,71,72}. Dodatkowo polimery jonowe można otrzymać w wyniku chemicznej modyfikacji polimerów ^{57,65}, uzyskując materiały o unikalnej architekturze i składzie, które są trudne do otrzymania w bezpośredniej polimeryzacji MIL ⁷³. PILs można podzielić na kilka typów w zależności od budowy matrycy oraz rodzaju jonu kowalencyjnie połączonego z makrocząsteczką: polikationowe ^{58,59,61,62,69,70}, polianionowe ^{68,74}, kopolimery ^{56,75}, tworzące sieć ^{59,67,76} czy poli(zwitterjonowe) ⁷⁷.

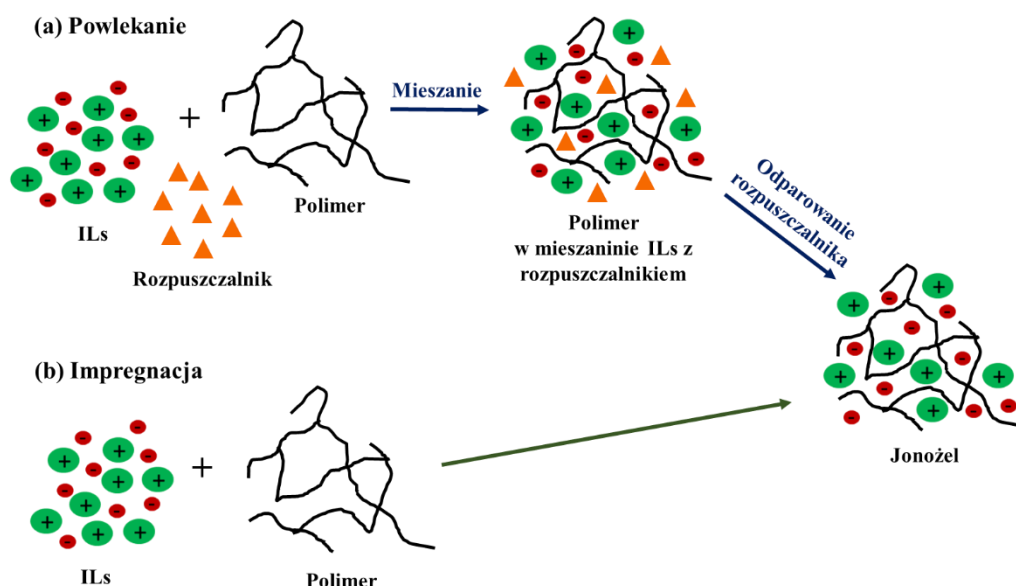


Rys. 3. Typy poli(cieczy jonowych): (a) polikationowe; (b) polianionowe; (c) kopolimery; (d) tworzące sieć; (e) poli(zwitterjonowe) ^{49,56,64}.

Niestety, ze względu na kowalencyjne przyłączenie jonów do makrocząsteczki i tym samym ograniczenie ruchliwości jonów, stwierdzono znaczny spadek przewodnictwa jonowego MIL po polimeryzacji (np. dla cieczy 1-etylo-3-winyloimidazoliowej z anionem bis(trifluorometylosulfono)imidkowym, $[\text{NTf}_2]^-$) z $10^{-2} \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ do $10^{-6} \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ⁷⁶). W celu zwiększenia przewodnictwa jonowego materiałów stosuje się dwie strategie. Pierwsza polega na zwiększeniu stężenia jonów, a druga na poprawie ich ruchliwości poprzez zmianę struktury materiału. W celu zwiększenia stężenia jonów do PIL wprowadza się IL, otrzymując materiał jonożelowy ^{52,59,73,78}. Niestety zwiększenie zawartości IL skutkuje pogorszeniem właściwości mechanicznych materiałów, dlatego często stosuje się dodatkowe sieciowanie matrycy polimerowej, np. oligomerem sieciującym ⁵⁹. Obecność jonów wbudowanych w matrycę polimerową (dzięki zastosowaniu MIL) poprawia kompatybilność między matrycą a IL, co zmniejsza ryzyko jej wycieku podczas użytkowania jonożelu ⁵⁹.

1.2. Jonożele polimerowe otrzymane metodą *in situ*

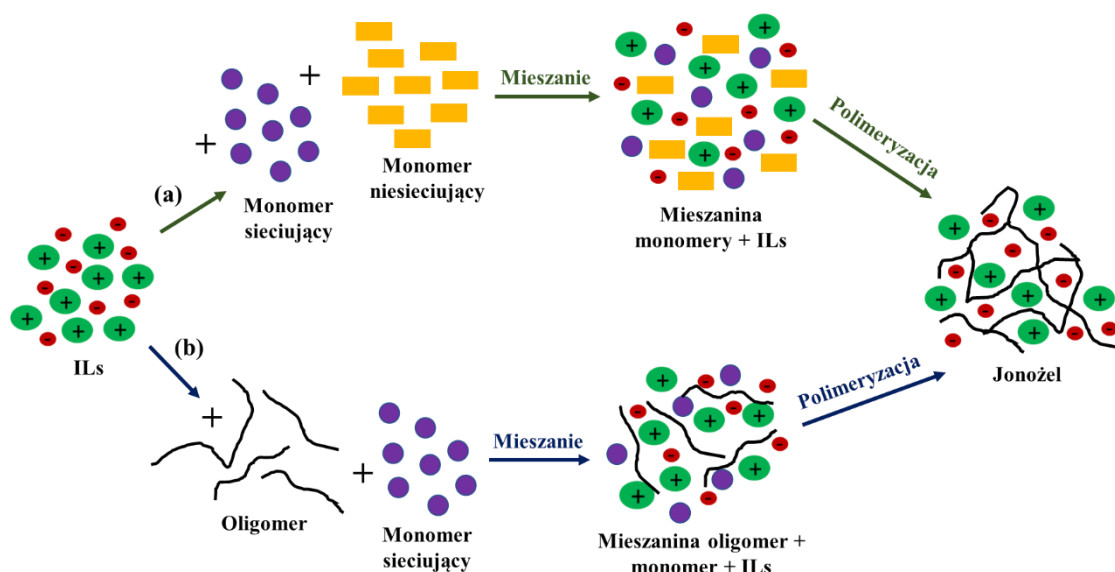
Jonożele polimerowe stanowią dużą grupę materiałów jonożelowych ze względu na szeroki wybór monomerów czy polimerów tworzących matrycę. Materiały te można otrzymać dwoma metodami: *ex situ* oraz *in situ*^{1,5,10,15,49}. W metodzie *ex situ* wykorzystuje się gotowy polimer, m.in. PMMA^{37,38}, PVDF^{16,39}, PDMS³⁴, który spęcznia się IL, przy czym wyróżnia się metodę impregnacji i powlekania (Rys. 4). Metoda *ex situ* jest długim i zazwyczaj kilkietapowym procesem. Ponadto często wymaga stosowania lotnych rozpuszczalników, a jako matryce można stosować jedynie polimery dostępne komercyjnie. Dlatego szczególnie interesująca stała się synteza tego typu materiałów metodą *in situ*.



Rys. 4. Schemat otrzymywania jonożeli polimerowych metodami *ex situ*⁴⁹.

W metodzie *in situ* jonożele powstają w wyniku polimeryzacji monomeru lub mieszaniny monomerów w IL (Rys. 5). Polimeryzacja przebiega w jednoetapowej reakcji nazywanej „*one-pot reaction*”, w której reaktywny monomer rozpuszcza się w IL bez konieczności użycia dodatkowego rozpuszczalnika. Kluczowe znaczenie ma kompatybilność zastosowanych monomerów oraz IL, jak również kompatybilność polimeru z IL^{5,10}. Grupa badawcza pod kierunkiem Masayoshi Watanabe jako pierwsza doniosła o otrzymaniu jonożelu w wyniku polimeryzacji rodnikowej *in situ* metakrylanu 2-hydroksyetylu w tetrafluoroboranie 1-butylopirydyniowym ([BPy][BF₄]). Otrzymano transparentny żelowy elektrolit polimerowy (z ang. *gel polymer electrolyte*, GPE)

o przewodnictwie jonowym wynoszącym $1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ w 30°C , a zatem spełniający podstawowe wymaganie stawiane GPE ⁷⁹. W kolejnych badaniach stosowano IL i szereg monomerów, jak metakrylan metylu, akrylonitryl, styren, metakrylan 2-hydroksyetylu, akrylan metylu i akryloamid, otrzymując serię transparentnych jonożeli o dobrych właściwościach mechanicznych i przewodnictwie jonowym $> 1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ⁸⁰. W pracach tych rodnikową polimeryzację inicjowano termicznie w temperaturze 80°C , a reakcje prowadzono przez 12 godzin ^{79,80}. Reakcja inicjowana termicznie zwykle wymaga stosunkowo wysokich temperatur $70\text{--}80^\circ\text{C}$ oraz długich czasów reakcji od 2 do 24 godzin ⁴³. Dlatego interesujące stało się wykorzystanie metody fotopolimeryzacji do inicjowania reakcji polimeryzacji.



Rys. 5. Schemat otrzymywania jonożeli polimerowych metodami *in situ* ⁴⁹.

Wykorzystanie techniki fotopolimeryzacji pozwala na prowadzenie reakcji w temperaturze otoczenia, dzięki czemu znacząco redukuje się zużycie energii elektrycznej. Reakcja przebiega bezrozpuszczalnikowo, dlatego nie wymaga użycia drogich oraz lotnych rozpuszczalników. Zalety te spowodowały, że uznawana jest za metodę przyjazną dla środowiska ^{81,82}. Gotowe materiały otrzymuje się w krótkim czasie, zazwyczaj rzędu kilku minut. Ponadto fotopolimeryzacja daje możliwość pełnej kontroli przebiegu procesu jedynie w obszarach naświetlanych. Mianowicie zaczyna się ona w momencie uruchomienia źródła światła, a kończy w krótkim czasie od jego wyłączenia. Wszystkie te czynniki sprawiają, iż proces fotoinicjowania ma olbrzymią przewagę nad polimeryzacją inicjowaną termicznie, jak również metodą rozpuszczalnikową ^{83,84}.

Dzięki tym zaletom fotopolimeryzacja stosowana jest m.in. w stomatologii do utwardzania wypełnień światłouwardzalnych, do wytwarzania powłok ochronnych dla materiałów takich jak drewno, metal, szkło oraz przy produkcji klejów światłoczułych⁸⁵.

Najczęściej do otrzymania jonożeli metodą fotopolimeryzacji jako prekursorzy matrycy wykorzystywane są (met)akrylany⁴¹⁻⁴⁶. Główną wadą zastosowania monomerów (met)akrylowych jest występowanie zjawiska inhibicji tlenowej, a więc spowolnienia lub całkowitego zahamowania reakcji polimeryzacji przez tlen, w wyniku tworzenia małowreaktywnych rodników nadtlennokowych. W procesach przemysłowych, aby wyeliminować problem inhibicji tlenowej, polimeryzację prowadzi się zwykle w atmosferze obojętnej, co jest bardzo kosztowne ze względu na potrzebę użycia znacznych ilości gazu obojętnej. Dlatego interesujące stało się zastosowanie fotopolimeryzacji tiol – en. Tiol stosowany jako jeden z monomerów, pozwala wyeliminować inhibicję tlenową, ze względu na reakcję z rodnikiem nadtlennokowym prowadzącą do wytworzenia rodnika tylowego, biorącego udział w reakcji polimeryzacji. Dodatkowo stosując polimeryzację tiol – en zmniejszono problem skurczu polimeryzacyjnego i poprawiono właściwości adhezyjne polimer-podłoże^{85,86}. Ponadto polimeryzacja tiol – en posiada wszystkie cechy fotopolimeryzacji (met)akrylanów m.in. dużą szybkość reakcji, dzięki czemu produkty polimeryzacji otrzymuje się w czasie kilku minut, łatwą kontrolę procesu, ponieważ reakcja przebiega tylko w miejscu naświetlania, i kończy się po jego zaprzestaniu, jest metodą bezrozpuszczalnikową, i w jej wyniku otrzymywane są materiały transparentne optycznie⁸³.

W pracy pod kierunkiem Edwina W. H Jagera⁸⁷ w wyniku fotopolimeryzacji trójfunkcyjnego tiolu oraz monometakrylanu i diakrylanu glikolu polietylenowego w obecności bis(trifluorometylosulfono)imidku 1-etylo-3-metyloimidazoliowego ([EMIm][NTf₂]) otrzymano elastyczne jonozele o wysokim przewodnictwie jonowym (do 2,4 mS·cm⁻¹ przy 75% mas. zawartości IL). Zastosowanie tiolu pozwoliło na wyeliminowanie inhibicji tlenowej, oraz prowadzenie reakcji w warunkach otoczenia, co nie jest możliwe w przypadku polimeryzacji (met)akrylanów⁸⁷. Podobnie, w pracy pod kierunkiem Hidemitsu Furukawa⁸⁸, spolimeryzowano diakrylany oraz wielofunkcyjne tiole w bis(fluorosulfonylo)imidku 1-butylo-3-metyloimidazoliowym ([BMIm][FSI]) otrzymując elastyczne oraz transparentne jonozele. Przewodnictwo jonowe materiałów zawierających 70% mas. IL wynosiło 1,8 mS·cm⁻¹⁸⁸.

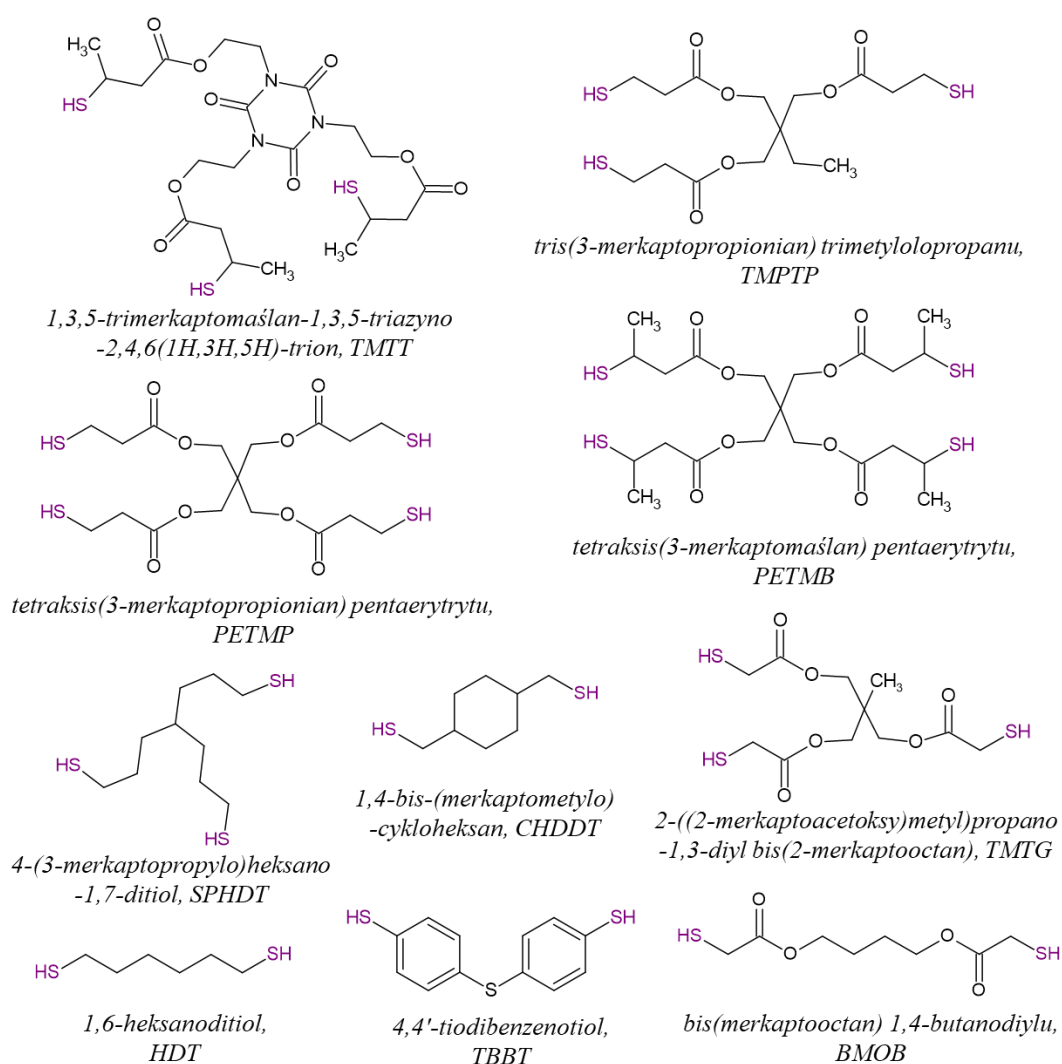
Po raz pierwszy jonozele tiol – en z wykorzystaniem związku winylowego lub allilowego niezdolnego do homopolimeryzacji otrzymano w Zakładzie Polimerów Politechniki Poznańskiej. Zastosowanie monomerów tiol – en pozwoliło na wyeliminowanie inhibicji tlenowej, a otrzymane materiały charakteryzowały się jednorodną siecią polimerową^{2,89}. W reakcji polimeryzacji tritiolu oraz enu prowadzonej w IL (70% mas.) otrzymano materiały jonożelowe o wysokim przewodnictwie jonowym. Dla jonożelu zawierającego [EMIm][NTf₂] wartość przewodnictwa jonowego wynosiła 5,1 mS·cm⁻¹, natomiast dla bis(trifluorosulfonylo)imidku 1-butylo-3-metyloimidazoliowego [BMIm][NTf₂] 2,6 mS·cm⁻¹².

2. Rodnikowa polimeryzacja tiol – en

Historia reakcji tiol – en sięga 1905 roku, kiedy Theodor Posner po raz pierwszy opisał addycję tiolu do wiązania nienasyconego⁹⁰⁻⁹². Reakcję prowadzącą do otrzymania polimeru opisali w 1926 Julius von Braun i Robert Murjahn, jako metodę syntezy polimeru w stopniowym procesie hydrotiolowania^{90,91,93}. Dotychczasowe badania wolnorodnikowej polimeryzacji tioli z olefinami zostały zwięźle opisane w 1970 roku przez Karla Griesbauma⁹⁴ i w latach 70 XX wieku zaczęto również wykorzystywać polimeryzację tiol – en do zastosowań komercyjnych^{85,91}. Niestety polimeryzacja tiol – en ustąpiła miejsca systemom (met)akrylowym i dopiero w latach 90 XX wieku ponownie wzrosło zainteresowanie polimeryzacją tiol – en. W dużej mierze uwarunkowane obawami dotyczącymi problemów toksykologicznych związanych z monomerami (met)akrylowymi. Dodatkowo duża szybkość polimeryzacji tiol – en, tworzenie prawie idealnej jednorodnej sieci polimerowej⁹¹, jak również zdolność do polimeryzacji w obecności tlenu⁹⁵⁻⁹⁹ stały się wysoce pożądanymi cechami w przemyśle tworzyw sztucznych. Te unikalne właściwości, wraz z wieloma innymi, doprowadziły do wzrostu zainteresowania i rozwoju polimeryzacji tiol – en⁹¹. Materiały otrzymywane tą metodą charakteryzują się wysoką przejrzystością optyczną, odpornością chemiczną oraz wytrzymałością mechaniczną^{85,91,100}. Obecnie polimeryzacja tiol – en jest stosowana do produkcji powłok ochronnych na podłogi, tworzywa sztuczne, obrazy; używana jest w elektrooptyce do produkcji soczewek optycznych, włókien światłowodowych; w elektronice w elastycznych elementach wyświetlaczy; stosowana jest również w środkach adhezyjnych, lakierach oraz w stomatologii jako wypełnienia dentystyczne

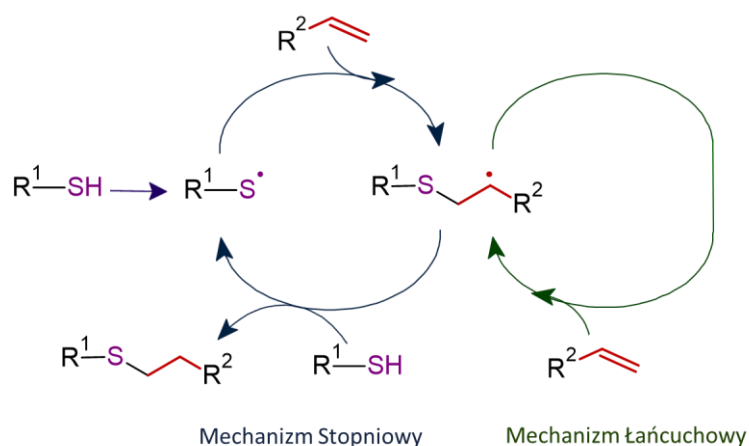
85,91,101–105. Reakcja tiol – en zaliczana jest również do reakcji klik (ang. *thiol – ene Click*, TEC) ^{103,106,107}.

Polimery tiol – en powstają w wyniku stechiometrycznej reakcji wielofunkcyjnego tiolu (Rys. 6) z wielofunkcyjnym enem (Rys. 7) ^{85,91,103,108,109}. Hydrotiolowanie może przebiegać według mechanizmu reakcji wolnorodnikowej, addycji elektrofilowej, jak i nukleofilowej. W zależności od wyboru metody syntezy można otrzymać dwa rodzaje produktów, a mianowicie rozgałęziony produkt powstały w wyniku addycji zachodzącej zgodnie z regułą Markownikowa i liniowy produkt powstały poprzez addycję anty-Markownikowa. Najczęściej polimeryzacja tiol – en prowadzona jest według mechanizmu rodnikowego ⁹¹.



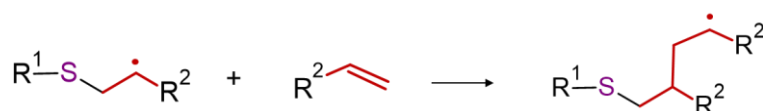
Rys. 6. Tirole stosowane w reakcji polimeryzacji tiol – en ^{85,91,103,108,109}.

homopolimeryzacji. Dodatkowo, niektóre monomery allilowe mają zdolność do homopolimeryzacji, np. powszechnie stosowany monomer 1,3,5-triallilo-1,3,5-triazyno-2,4,6(1H,3H,5H)-trion (TATT)⁹⁰. W przypadku zastosowania monomerów zdolnych do homopolimeryzacji mechanizm reakcji ulega zmianie i otrzymuje się większe stopnie przereagowania wiązań podwójnych, niż grup tiolowych, przy zachowaniu stechiometrycznej ilości grup C=C do SH. W przypadku enu zdolnego do reakcji homopolimeryzacji obserwowane są dwa konkurencyjne mechanizmy propagacji: stopniowy i łańcuchowy (Rys. 11)^{90,115,116}.



Rys. 11. Schemat polimeryzacji tiol – en z zastosowaniem enu zdolnego do homopolimeryzacji^{91,103}.

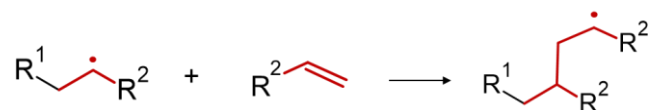
W pierwszym etapie rodnik tiolowy przyłącza się do wiązania podwójnego C=C enu, w wyniku czego powstaje rodnik węglowy. Może on brać udział zarówno w reakcji przeniesienia łańcucha (Rys. 9b), jak również propagować przez addycję do wiązania nienasyconego grupy (met)akrylowej (Rys. 12). Powstały po reakcji przeniesienia łańcucha rodnik tiolowy może reagować z podwójnym wiązaniem (met)akrylanu lub ulec reakcji terminacji.



Rys. 12. Reakcja addycji rodnika węglowego do wiązania nienasyconego enu w homopolimeryzacji.

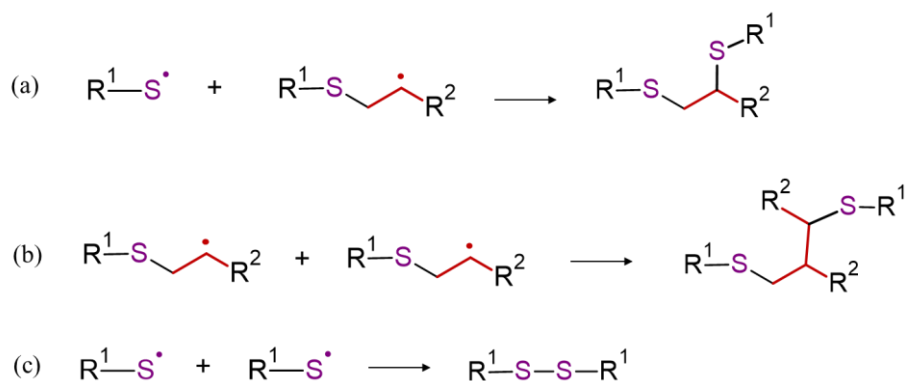
W przypadku układów trójskładnikowych składających się z enu nieulegającego homopolimeryzacji (np. monomeru winylowego, allilowego), enu ulegającego homopolimeryzacji (np. metakrylanu) oraz tiolu obserwuje się dodatkowo, oprócz wyżej

wymienionych reakcji (Rys. 9 i Rys. 12), kopolimeryzację pomiędzy wiązaniem nienasyconym metakrylanu a wiązaniem nienasyconym allilu czy winylu (Rys. 13) ¹¹⁵.



Rys. 13. Reakcja addycji pomiędzy rodnikiem metakrylowym a monomerem winylowym lub allilowym.

Terminacja może zachodzić w dowolnej liczbie reakcji w wyniku rekombinacji rodnika tiylowego z rodnikiem β -sulfanyloalkilowym (Rys. 14a), dwóch rodników β -sulfanyloalkilowych (Rys. 14b) lub dwóch rodników tiylowych (Rys. 14c). Najczęściej terminacja polimeryzacji tiol – en jest zdominowana przez rekombinację rodników tiylowych i β -sulfanyloalkilowych ¹¹⁷.



Rys. 14. Polimeryzacja tiol – en: etap terminacji zachodzący w wyniku rekombinacji (a) rodnika tiylowego z węglowym, (b) dwóch rodników węglowych, (c) dwóch rodników tiylowych ^{85,111}.

2.2. Kinetyka reakcji fotopolimeryzacji tiol – en

Model kinetyczny opisujący mechanizm reakcji polimeryzacji tiol – en, przy udziale wiązań podwójnych C=C enu nieulegających reakcji homopolimeryzacji, przedstawiono za pomocą równań (2)-(8) ^{85,113,114,117-122}.

Szybkość inicjowania fotopolimeryzacji tiol – en (R_i), na przykładzie fotoinicjatora typu I, tj. 2,2-dimetoksy-2-fenylacetofenonu (DMPA), przedstawiono za pomocą równania (1).

$$R_i = \frac{-d[I]}{dt} = \frac{2.303f\varepsilon[I]I_o\lambda}{N_{AV}hc} \quad (1)$$

Szybkość zużycia grup SH tiolu (R_{pSH}) podczas etapu przeniesienia rodnika z atomu węgla na cząsteczkę tiolu (Rys. 9b) wyrażono równaniem (2).

$$R_{pSH} = \frac{-d[SH]}{dt} = k_{CT}[SH][C^{\bullet}] \quad (2)$$

Natomiast szybkość zużycia wiązań nienasyconych enu (R_{pCC}), w wyniku addycji rodników tyłowych do grupy nienasyconej C=C enu (Rys. 10a), przedstawiono za pomocą równania (3).

$$R_{pCC} = \frac{-d[C=C]}{dt} = k_{pSC}[C=C][S^{\bullet}] \quad (3)$$

W zawiązku z mechanizmem stopniowego wzrostu łańcucha polimeru szybkości zużycia grup SH tiolu oraz zużycia wiązań nienasyconych enu powinny być sobie równe, tj. $R_{pSH} = R_{pCC}$. Podczas reakcji inicjowania zużycie grup tiolowych jak i enowych jest niewielkie, stąd nie uwzględnia się ich w zależnościach (2) oraz (3).

Szybkość polimeryzacji rodników tyłowych ($R_{pS^{\bullet}}$) i rodników węglowych ($R_{pC^{\bullet}}$) w reakcji z reaktywnymi cząsteczkami powstałymi na etapie inicjowania, propagacji, przeniesienia łańcucha oraz terminacji przedstawiono za pomocą równania (4) oraz (5).

$$R_{pS^{\bullet}} = \frac{-d[S^{\bullet}]}{dt} = -R_i + R_t[S^{\bullet}] - k_{CT}[SH][C^{\bullet}] + k_{pSC}[C=C][S^{\bullet}] \quad (4)$$

$$R_{pC^{\bullet}} = \frac{-d[C^{\bullet}]}{dt} = -R_i + R_t[C^{\bullet}] + k_{CT}[SH][C^{\bullet}] - k_{pSC}[C=C][S^{\bullet}] \quad (5)$$

Szybkości terminacji rodników tyłowych ($R_{tS^{\bullet}}$) oraz węglowych ($R_{tC^{\bullet}}$) opisują etap terminacji, czyli zakończenia wzrostu łańcucha polimeru w wyniku rekombinacji rodników. Przyjmuje się, że wszystkie reakcje zakończenia są równie prawdopodobne, dlatego stałe kinetyczne terminacji są równe. Dodatkowo zakłada się, iż wszystkie stałe kinetyczne: (k_{pSC}), (k_{CT}), (k_{tSC}) i (k_{tCC}) są stałe podczas reakcji polimeryzacji.

$$R_{tS^{\bullet}} = \frac{-d[S^{\bullet}]}{dt} = 2k_{tSS}[S^{\bullet}]^2 + k_{tSC}[C^{\bullet}][S^{\bullet}] \quad (6)$$

$$R_{tC^{\bullet}} = \frac{-d[C^{\bullet}]}{dt} = k_{tSC}[C^{\bullet}][S^{\bullet}] + 2k_{tCC}[C^{\bullet}]^2 \quad (7)$$

Na podstawie powyższych równań modelu kinetycznego (1)-(7) określono ogólną szybkość reakcji polimeryzacji tiol – en (R_p) za pomocą zależności (8), która zakłada równą szybkość zużywania rodników tiolowych oraz węglowych, a także występowanie stanu pseudo-stacjonarnego ¹¹⁴.

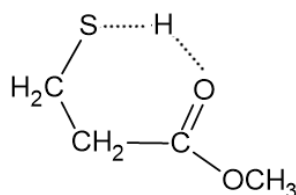
$$R_p = \sqrt{\frac{R_i}{2k_t}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{(k_p[C=C])^2} + \frac{1}{(k_{CT}[SH])^2} + \frac{1}{k_p k_{CT}[C=C][SH]}}} \quad (8)$$

Wypadkową szybkość polimeryzacji tiol – en (R_p), na którą wpływa szybkość każdego z jej indywidualnych etapów, można wyrazić za pomocą równania (9). Szybkość polimeryzacji jest zatem proporcjonalna do iloczynu stężenia reaktywnych grup funkcyjnych tiolu (SH) i enu (C=C) oraz pierwiastka z szybkości reakcji inicjowania.

$$R_p \propto [SH]^x [C=C]^y R_i^{1/2} \quad (9)$$

W polimeryzacji tiol – en stosunek stałej szybkości propagacji k_{pSC} do stałej szybkości przeniesienia łańcucha k_{CT} znacząco wpływa na kinetykę i ograniczenia szybkości polimeryzacji. Ogólna szybkość polimeryzacji jest determinowana przez jej najwolniejszy etap. W dużej mierze wpływ ma chemiczna budowa enu, przekładająca się bezpośrednio na jego reaktywność. Zmiana w strukturze enu, która spowoduje zmniejszenie stałych szybkości (k_{CT}) czy (k_{pSC}), przyczyni się do spadku ogólnej szybkości reakcji, z powodu zmniejszenia liczby centrów rodnikowych na atomie węgla. Większą reaktywnością charakteryzują się eny o mniejszej zawadzie sterycznej, czyli większej dostępności wiązania nienasyconego C=C, oraz większej gęstości elektronowej w otoczeniu tej grupy funkcyjnej ^{100,109}. Szczególnymi przypadkami są norborneny, metakrylany, styren i sprzężone dieny. Wyjątkowa szybkość wolnorodnikowej addycji tiolu do norbornenu wynika ze znacznego zmniejszenia naprężenia pierścienia w wyniku addycji rodnika tiolowego w poprzek wiązania podwójnego, a następnie gwałtownego przeniesienia wodoru z grupy SH na utworzony rodnik węglowy. Dienen sprzężone, styren, metakrylany są mało reaktywne ze względu na stabilizację powstałego w reakcji rodnika węglowego, który charakteryzuje się małymi wartościami stałych szybkości odrywania wodoru. W konsekwencji szybkość reakcji przeniesienia łańcucha na tiol jest mała, powodując zmniejszenie szybkości polimeryzacji ^{85,101,103,123}.

Budowa tiolu może również wpłynąć na szybkość polimeryzacji, ale kiedy etapem limitującym szybkość procesu jest etap przeniesienia łańcucha^{85,103}. Największą reaktywnością charakteryzują się alkilotiole oraz tiole estrowe, np. merkaptoglikolan i merkaptopropionian, ze względu na tworzenie wiązań wodorowych między atomem wodoru grupy SH a karbonylowym atomem tlenu C=O wiązania estrowego (Rys. 15). Przyczynia się to do osłabienia wiązania siarka-wodór w grupie tiolowej, ułatwiając tym samym oderwanie protonu⁸⁶.



Rys. 15. Sześciocentrowa struktura występująca w merkaptopropionianie metylu dzięki tworzeniu wiązania wodorowego pomiędzy grupą SH i C=O⁸⁶.

Mniejszą reaktywność w polimeryzacji tiol – en wykazują tiole aromatyczne, a najmniejszą tiole o budowie cyklicznej, ze względu na występowanie zawady sterycznej. Dodatkowym czynnikiem wpływającym na reaktywność tioli jest ich rzędowość, im jest ona wyższa tym wolniej przebiega reakcja, co najprawdopodobniej jest efektem występowania zawady sterycznej w postaci grup metylowych w pobliżu grupy SH^{124,125}.

Zatem w głównej mierze na szybkość polimeryzacji tiol – en wpływa rodzaj zastosowanego enu, przy czym gęstość elektronowa wiązania podwójnego C=C wpływa na szybkość propagacji rodnika tiolowego (k_{pSC}), podczas gdy stabilność powstałego rodnika na atomie węgla wpływa na szybkość reakcji przeniesienia łańcucha (k_{CT}). Zwiększona gęstość elektronowa wiązania C=C prowadzi do większych wartości stałej szybkości (k_{pSC}), natomiast zwiększona stabilność rodników prowadzi do mniejszych wartości stałej szybkości (k_{CT}). Zatem szybkość polimeryzacji tiol – en jest bezpośrednio związana z gęstością elektronową grupy C=C i odwrotnie proporcjonalna do stabilności rodników węglowych.

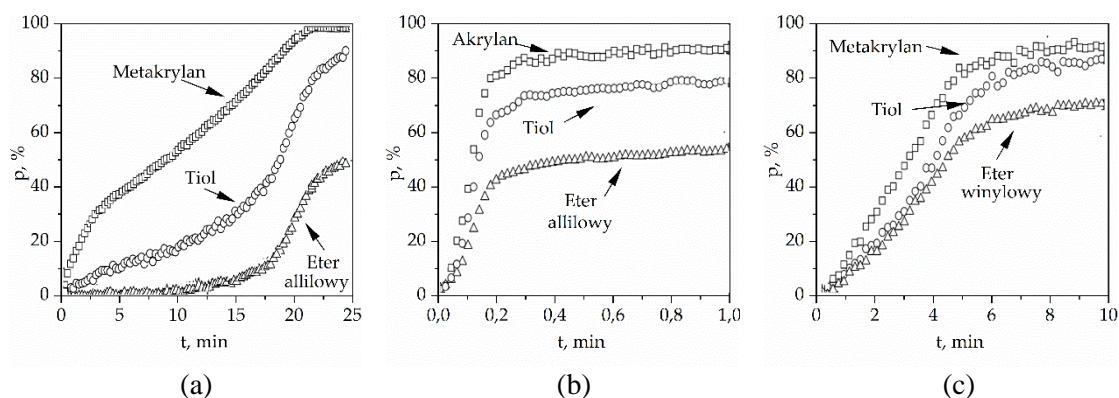
2.3. Polimeryzacja tiol – en – (met)akrylan

Analiza kinetyki reakcji polimeryzacji tiol – en układów trójskładnikowych: tiol – eter allilowy – akrylan, tiol – eter allilowy – metakrylan, oraz tiol – eter winylowy –

metakrylan, pozwoliła określić wpływ metakrylanu i akrylanu na przebieg polimeryzacji z zastosowaniem enów nieulegających homopolimeryzacji różniących się reaktywnością, tj. monomeru winylowego i allilowego ¹¹⁵.

W przypadku polimeryzacji układu tiol – eter allilowy – metakrylan od początku reakcji obserwuje się gwałtowny wzrost konwersji grup metakrylowych, powolny wzrost konwersji grup tiolowych i brak przereagowania grup allilowych, aż do momentu osiągnięcia przez układ ok. 20% przereagowania grup tiolowych i ok. 60% przereagowania grup metakrylowych. Końcowy stopień przereagowania grup metakrylowych, tiolowych, i allilowych wynosi odpowiednio ok. 100%, 90% i 50% (Rys. 16a). Oznacza to, że od początku reakcji polimeryzacja metakrylanu biegnie zgodnie z mechanizmem łańcuchowym oraz niewielkim udziałem reakcji przeniesienia łańcucha na tiol w reakcji stopniowej. Następnie po przereagowaniu ok. 60% grup metakrylowych udział reakcji tiol – eter allilowy (zgodnie z mechanizmem stopniowej polimeryzacji tiol – en) gwałtownie rośnie. Wyznaczony stosunek stałych szybkości reakcji (k_{pCC}/k_{CT}) wynosi dla tej reakcji ok. 1,7, co jest zgodne z wolniejszym zużywaniem tiolu niż metakrylanu w początkowych etapach polimeryzacji. Natomiast w przypadku układu tiol – eter allilowy – akrylan konwersja wszystkich reaktywnych grup funkcyjnych wzrasta od początku reakcji polimeryzacji. Oznacza to, że rodniki tiolowe reagują z podobną szybkością z obydwoma typami enów. Przy czym obserwuje się większe przereagowanie grup akrylowych ze względu na przebieg reakcji homopolimeryzacji. Końcowa konwersja grup akrylowych, tiolowych i allilowych wynosi odpowiednio ok. 90%, 55% i 80% (Rys. 16b). Zatem w przypadku metakrylanu udział reakcji homopolimeryzacji w procesie jest większy niż w przypadku akrylanu. Różnice w kinetyce polimeryzacji tiol – en układów z akrylanem i metakrylanem związane są z różnicą pomiędzy gęstością elektronową wiązań nienasyconych C=C tych monomerów. Metakrylan, który przy węglu β posiada grupę metylową charakteryzuje się większą gęstością elektronową niż akrylan. Ma to istotny wpływ na reakcję addycji rodnika tiolowego do wiązania nienasyconego C=C podczas reakcji stopniowej tiol – en, co jest spowodowane elektrofilową naturą rodnika tiolowego (RS^*). Z drugiej strony metakrylan tworzy rodniki o większej stabilności, stąd obserwowana szybkość polimeryzacji jest mniejsza. Zastosowanie eteru winylowego charakteryzującego się większą gęstością elektronową wiązania nienasyconego C=C, zamiast eteru allilowego, spowodowało

zmianę kinetyki procesu i wzrost konwersji wszystkich grup reaktywnych od początku reakcji, podobnie jak w układzie tiol – eter allilowy – akrylan, w którym oba monomery nienasycone C=C również charakteryzują się podobną reaktywnością względem rodnika RS^{\bullet} (Rys. 16c). W tym przypadku konwersja grup metakrylowych jest większa ze względu na udział homopolimeryzacji, ale zużycie to jest większe niż w przypadku eteru allilowego.



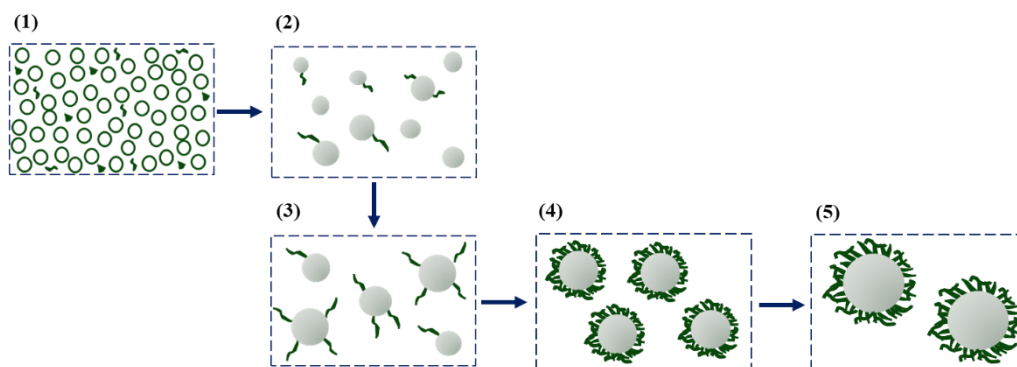
Rys. 16. Zależność konwersji, p grup funkcyjnych C=C i SH monomerów od czasu, t dla mieszanin: (a) tiol – eter allilowy – metakrylan, (b) tiol – eter allilowy – akrylan oraz (c) tiol – eter winylowy – metakrylan ¹¹⁵.

2.4. Fotopolimeryzacja tiol – en w rozpuszczalniku

Proces polimeryzacji rozpuszczalnikowej może być prowadzony zarówno w warunkach homogenicznych jak i heterogenicznych. Jeżeli do reakcji stosuje się rozpuszczalnik, w którym rozpuszcza się zarówno monomer jak i tworzący się podczas procesu polimer, polimeryzacja przebiega jako homogeniczna. W momencie, gdy w trakcie reakcji polimeryzacji tworzący się polimer wytrąca się z roztworu (monomeru, lub mieszaniny monomeru z rozpuszczalnikiem), proces polimeryzacji jest heterogeniczny – strąceniowy. Ma on miejsce szczególnie w przypadku zastosowania monomerów sieciujących ^{10,89,126,127}.

Polimeryzacja strąceniowa w początkowym etapie zachodzi w układzie homogenicznym, jednak bardzo szybko przechodzi w układ heterogeniczny, gdy masa cząsteczek syntezowanego polimeru przekracza pewien próg i przestaje być rozpuszczalna w medium reakcyjnym. W tych warunkach inicjowanie i polimeryzacja zachodzą głównie w środowisku jednorodnym. Przyjęto, że polimeryzacja dyspersyjna jest rodzajem polimeryzacji strąceniowej, w której podczas reakcji polimeryzacji,

dochodzi do wytrącenia polimeru z homogenicznej mieszaniny w obecności polimerowego stabilizatora rozpuszczonego w środowisku reakcji ¹²⁸. Zatem rozpuszczalnik stanowiący medium reakcji jest dobrym rozpuszczalnikiem dla monomeru oraz polimerowego stabilizatora, natomiast nierozpuszczalnikiem dla tworzącego się polimeru. W przypadku polimeryzacji strąceniowej reakcja przebiega tylko w fazie ciągłej, a powstałe cząstki polimeru nie są spęczniane monomerem, podczas gdy w polimeryzacji dyspersyjnej cząstki tworzącego się polimeru są spęcznione przez monomer, i reakcja przebiega zarówno w fazie ciągłej, jak i w cząstkach polimeru. We wczesnym stadium zarodkowania polimeryzacji dochodzi do zaniku homogeniczności roztworu, a tym samym obserwowane jest wystąpienie separacji faz w mieszaninie reakcyjnej (zmętnienie roztworu). Kluczowe w tym etapie procesu jest działanie stabilizatora, który reguluje powstanie mikrosfer o dużej jednorodności oraz stabilności ^{129,130}. Natomiast w przypadku polimeryzacji strąceniowej podczas prowadzenia procesu dochodzi do koagulacji powstałych mikrosfer, co prowadzi do tworzenia polimeru o coraz większych cząstkach. Cząstki te charakteryzują się nieregularnym kształtem i dużą polidispersyjnością osiągając wielkość w granicach 0,5 – 5 μm . Natomiast produktami polimeryzacji dyspersyjnej są sferyczne mikrocząstki polimeru o rozmiarze od 0,1 do 10 μm . ^{126,128,129,131}. Schematyczny przebieg polimeryzacji dyspersyjnej przedstawiono na Rys. 17.



Rys. 17. Przebieg polimeryzacji dyspersyjnej na podstawie ¹²⁸: (1) Homogeniczna mieszanina przed polimeryzacją: monomer, inicjator, stabilizator; (2) Formowanie nierozpuszczalnych cząstek polimeru - centra nukleacji; (3) Koalescencja niestabilnych cząstek polimeru; (4) Tworzenie sterycznie stabilizowanych cząstek polimeru; (5) Wzrost sterycznie stabilizowanych cząstek polimeru.

2.4.1. Polimeryzacja dyspersyjna tiol – en

Istnieje kilka doniesień literaturowych na temat polimeryzacji dyspersyjnej tiol – en^{132–136}. Pierwsze badania prowadzone przez Christophera N. Bowmana i współpracowników^{132,136} dotyczyły polimeryzacji dyspersyjnej przebiegającej zgodnie z mechanizmem polimeryzacji stopniowej tiol – addycja Michaela (polimeryzacja jonowa). Badania wykazały, że rozmiar mikrosfer polimeru zależy od funkcyjności monomerów, i że wzrostem funkcyjności rozmiar sfer maleje. Związane jest to z wcześniejszym osiągnięciem braku rozpuszczalności przez polimer, i wystąpieniem nukleacji na wcześniejszych etapach polimeryzacji. Konsekwencją jest otrzymanie większej liczby mikrosfer polimeru o mniejszych rozmiarach. Na wielkość sfer polimerowych wpływa również stężenie inicjatora, którego wzrost powoduje spadek ich wielkości. Następnie zbadano dyspersyjną polimeryzację tiol – en przebiegającą zgodnie z mechanizmem polimeryzacji rodnikowej¹³⁷. Badania wykazały, że mikrosfery powstałe w fotopolimeryzacji miały najmniejszy rozmiar oraz najrówniejszą powierzchnię, a ich polidispersyjność była największa w porównaniu z mikrosferami otrzymanymi w wyniku inicjowania termicznego czy redoks. Wykazano, że rozmiar otrzymanych mikrosfer oraz stopień polidispersyjności zależą w dużej mierze od funkcyjności monomerów.¹³⁷

Ciecze jonowe również stosowano jako medium reakcji polimeryzacji dyspersyjnej, ale w polimeryzacji łańcuchowej: styrenu¹²⁹, kwasu akrylowego¹³⁸, styrenu z metakrylanem metylu czy styrenu z kwasem akrylowym¹³⁹. W procesie tym istotny jest dobór odpowiedniej IL, która jest nie tylko medium reakcji, ale działa również jako stabilizator tworzących się cząstek polimeru. Ważne jest również stężenie inicjatora i monomerów, które zawsze muszą być dobrane eksperymentalnie dla każdej prowadzonej reakcji. Dużą zaletą prowadzenia reakcji polimeryzacji dyspersyjnej w ILs jest możliwość ich odzyskania po reakcji. Ogranicza to zużycie dużej ilości lotnych rozpuszczalników organicznych, co dodatkowo wpisuje się w trendy zielonej chemii¹³⁸.

Pierwsze doniesienia na temat polimeryzacji tiol – en w ILs zachodzącej według mechanizmu polimeryzacji dyspersyjnej opublikowane zostały w pracy Ewy Andrzejewskiej i współpracowników². W reakcji polimeryzacji trójfunkcyjnych monomerów w ILs otrzymano materiały jonożelowe charakteryzujące się separacją faz, ze względu na przebieg reakcji według mechanizmu polimeryzacji dyspersyjnej, co

potwierdzono na obrazach skaningowej mikroskopii elektronowej (z ang. *scanning electron microscopy*, SEM). W rezultacie morfologia otrzymanych jonożeli przypomina strukturę „żelu koloidalnego”, w którym rozproszone cząstki są ze sobą połączone, tworząc trójwymiarową usieciowaną strukturę przenikającą przez IL. Wielkość cząstek polimeru zależy od rodzaju użytej IL, co związane jest z jej polarnością, określaną solwatochromowymi parametrami Kamleta-Tafta (zostaną one szczegółowo opisane w rozdziale 3.3.1. *Polarność cieczy jonowych*). Mikrocząstki polimeru posiadają na powierzchni grupy karbonylowe, które mogą tworzyć wiązania wodorowe z ILs, konkurencyjne do oddziaływań kation-anion. To przyczynia się do stabilizacji cząstek polimeru przez IL.

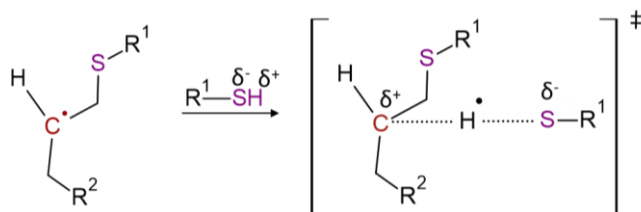
2.4.2. Mechanizm fotopolimeryzacji tiol – en w cieczech jonowych

W Zakładzie Polimerów Politechniki Poznańskiej przeprowadzono również badania kinetyki oraz mechanizmu polimeryzacji tiol – en przebiegającej w ILs^{2,89,127}. Do badań zastosowano monomery dwufunkcyjne, tj. ftalan diallilu (DAP) oraz 2,2-(etylenodioksy)dietanotiol (EDDT) tworzące polimer liniowy, aby uniknąć wpływu tworzenia sieci polimerowej na proces polimeryzacji. Polimeryzację prowadzono w cieczech jonowych z anionem $[\text{NTf}_2]^-$ oraz kationem imidazoliowym: $[\text{EMIm}]^+$ lub $[\text{BMIm}]^+$. Wykazano pozytywny wpływ dodatku stosowanych ILs na polimeryzację tiol – en, tj. wzrost maksymalnej szybkości reakcji oraz skrócenie czasu potrzebnego do jej osiągnięcia. Autorzy skorelowali otrzymane wyniki z oddziaływaniami występującymi pomiędzy IL a monomerami, zbadanymi metodą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR). ILs niszczą wiązania wodorowe pomiędzy asocjatami grup SH, natomiast tlen eterowy jak i wiązanie nienasycone monomerów oddziałują z kationem IL. Występowanie tych oddziaływań wpływa na wzrost szybkości reakcji polimeryzacji dzięki łatwiejszemu tworzeniu się rodników tylowych powstałych w wyniku oderwania atomu wodoru, jak również dzięki osłabieniu wiązania π -olefinowego.

W kolejnej pracy⁸⁹ zaproponowano mechanizm fotopolimeryzacji tiol – en dla układu liniowego (eter diwinyłowy tri(etylenoglikolu) (TEGDVE) oraz EDDT) prowadzonej w rozpuszczalnikach organicznych i ILs. Polimeryzacja przebiegała w układzie homogenicznym. Na podstawie przeprowadzonych badań zaobserwowano (i)

wzrost szybkości reakcji zarówno w rozpuszczalnikach organicznych jak i ILs, przy czym większą szybkość reakcji uzyskano w rozpuszczalnikach niejonowych oraz (ii) spadek końcowego stopnia przereagowania grup funkcyjnych ze wzrostem zawartości rozpuszczalników w kompozycji.

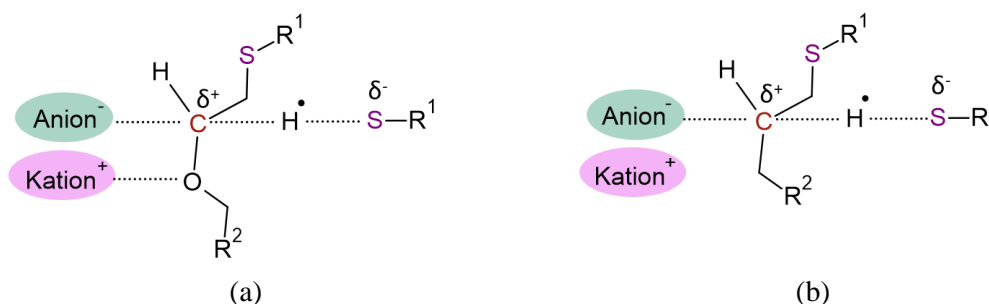
Reakcja hydrotiolowania zachodzi w utworzonym stanie przejściowym (Rys. 18) z częściowym rozdziałem ładunku, w którym rodnik węglowy przekazuje ładunek w postaci elektronu do atomu siarki. Dochodzi do gwałtownego przeniesienia wodoru grupy SH na nukleofilowy rodnik alkilowy, w tym przypadku pochodzący od TEGDVE. Rozpuszczalniki polarne, w tym ILs, stabilizują rozdział ładunku, a także mogą być odpowiedzialne za obniżenie energii aktywacji potrzebnej do przeniesienia wodoru z grupy SH tiolu do nukleofilowego rodnika węglowego, powodując tym samym przyspieszenie reakcji.



Rys. 18. Stan przejściowy utworzony w reakcji hydrotiolowania ⁸⁹.

Powiązano zatem przyspieszający wpływ rozpuszczalników na reakcję polimeryzacji z ich polarnością, a dokładniej z parametrami solwatochromowymi Kamleta-Tafta. Im wyższa wartość parametru β (określającego właściwości protono-akceptorowe) tym szybciej zachodzi reakcja, a wzrost wartości parametru α (określającego właściwości protono-donorowe) powoduje zmniejszenie przyspieszającego wpływu na przebieg reakcji. Parametr β jest powiązany ze strukturą anionu, zatem to on jest odpowiedzialny za działanie stabilizujące, a kation poprzez oddziaływanie z tlenem eteru winylowego, powoduje zmniejszenie działania stabilizującego wywieranego na stan przejściowy (Rys. 19a) ⁸⁹. W przypadku zastosowania monomerów sieciujących i przebiegu reakcji w układzie heterogenicznym (polimeryzacja dyspersyjna) potwierdzono wpływ polarności rozpuszczalników na szybkość rozpuszczalnikowej polimeryzacji tiol – en, przy czym zaobserwowano pewne odstępstwa od tej zależności dla ILs, co wiąże się ze zmianą mechanizmu polimeryzacji z rozpuszczalnikowej na dyspersyjną, ze względu na przebieg sieciującej polimeryzacji tiol – en ². Dodatkowo zastosowany en TATT jest

związkiem allilowym i nie ma stabilizującego heteroatomu w bezpośrednim sąsiedztwie rodnika węglowego, w związku z czym stabilizujący efekt rozpuszczalnika jest mniej wyraźny niż w przypadku wcześniej stosowanego eteru winylowego TEGDVE (Rys. 19b). Mimo różnic w reaktywności stosowanych alkenów zaobserwowano taką samą tendencję, a mianowicie polimeryzacja przebiega szybciej w rozpuszczalnikach o wyższych wartościach parametru β Kamleta-Tafta.



Rys. 19. Oddziaływania występujące pomiędzy IL a utworzonym stanem przejściowym w reakcji tiol – en z użyciem jako enu: (a) eteru winylowego (b) monomeru allilowego ².

3. Ciecze jonowe

3.1. Charakterystyka cieczy jonowych

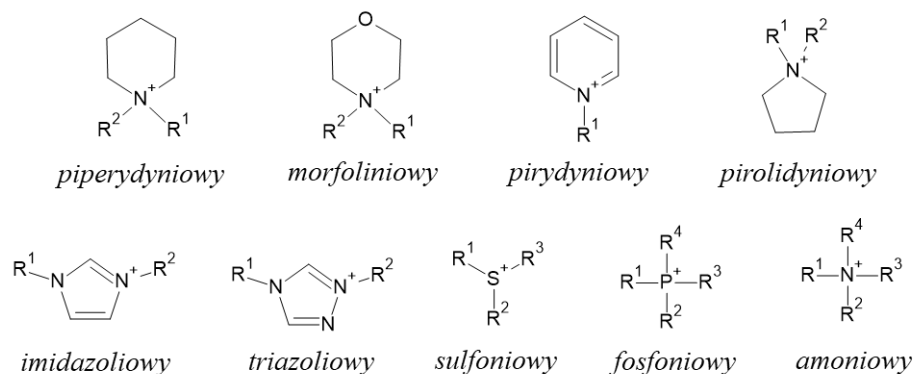
Związki chemiczne zbudowane wyłącznie z jonów, których temperatura topnienia (T_m) jest niższa od 100°C, określono mianem cieczy jonowych (ILs) ^{140–143}. Ciecze jonowe zbudowane są z kationu najczęściej organicznego (Rys. 20) oraz anionu, który może być zarówno nieorganiczny jak i organiczny (Rys. 21) ^{8,15,144–148}. Jonowa budowa sprawia, że ILs są podobne do stopionych soli nieorganicznych. Jednakże te ostatnie, ze względu na silne oddziaływania między jonami oraz duże podobieństwo anionu i kationu pod względem wielkości, ładunku i natury, mają strukturę krystaliczną. W związku z tym topią się one w wysokich temperaturach, np. T_m NaCl > 800°C. W przypadku ILs różnica w wielkości anionów i kationów oraz obecność niepolarnych ugrupowań, takich jak np. alifatyczny łańcuch powoduje, że wiązanie między jonami jest słabe, a struktura ILs jest mniej uporządkowana w porównaniu do soli nieorganicznych. Występowanie dodatkowych oddziaływań o znacznie mniejszej energii m.in. wiązań wodorowych, oddziaływań van der Waalsa, poza oddziaływaniami kulombowskimi, umożliwia

tworzenie mniej upakowanych trójwymiarowych struktur znacząco różniących się od uporządkowania krystalicznych związków jonowych^{8,143,146,148,149}.

Historycznie za prekursora nowej klasy związków chemicznych uznaje się Paula Waldena, który w 1914 po raz pierwszy otrzymał azotan (V) etyloamoniowy, w reakcji protonowania etyloaminy przy użyciu stężonego kwasu azotowego (V). Otrzymany związek o $T_m = 12^\circ\text{C}$ zaklasyfikowano do pierwszej generacji ILs, niestabilnej w obecności wody i powietrza^{147,150,151}. Kolejne podejmowane próby^{147,150,152–154} w 1951 roku (Frank H. Hurley oraz Thomas P. Wler), we wczesnych latach 80-tych XX (John S. Wilkens wraz z współpracownikami), a następnie prowadzone w Air Force Academy (Johna S. Wilkensa i Michaela J. Zaworotko) doprowadziły w 1992 do otrzymania RTILs stabilnych w kontakcie z wodą i powietrzem. Związki te zbudowane z kationu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego oraz anionów $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{NO}_3]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, siarczanowych (VI) $[\text{SO}_4]^{2-}$ oraz $[\text{AcO}]^-$ zaliczono do drugiej generacji ILs^{147,155,156}. Od tego czasu nastąpił intensywny wzrost zainteresowania imidazoliowymi ILs i zaczęto syntezować ILs o określonych właściwościach fizycznych, chemicznych czy wykazujących aktywność biologiczną, które zaliczono do trzeciej generacji ILs, zwanych inaczej „zadaniowo specyficznymi IL” (ang. *task specific ionic liquids*, TSIL)^{157–161}. Termin TSIL został wprowadzony w latach dwutysięcznych przez Jamesa H. Davisa w odniesieniu do funkcjonalizowanych ILs (grupami funkcyjnymi OH, NH₂, SH, SO₃OH, CONH₂, C=C), wśród których możemy wyróżnić MILs. Reaktywne ugrupowania są zdolne do dalszej reakcji i mogą dodatkowo rozszerzyć zakres zastosowań ILs^{162,163}.

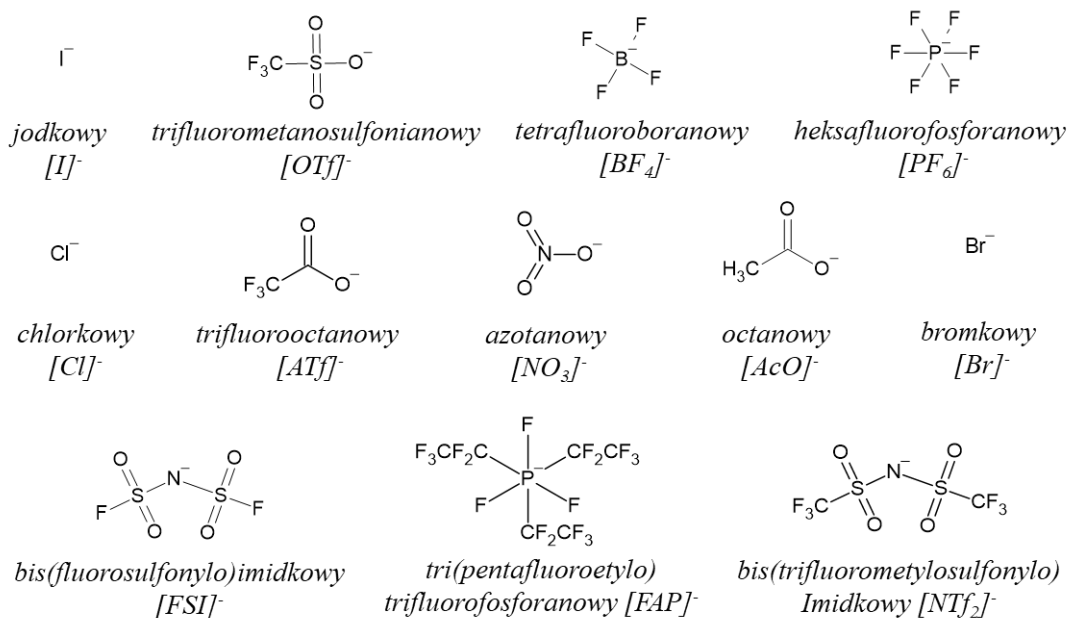
Ciecze jonowe zaliczane są również do zielonych rozpuszczalników (ang. *green solvents*) przyjaznych dla środowiska, ponieważ mają niską prężność par, są dobrymi rozpuszczalnikami dla dużej grupy związków zarówno organicznych jak i nieorganicznych, część z nich jest nierozpuszczalna w rozpuszczalnikach organicznych (tworzą układy dwufazowe), można je odzyskać po reakcji i używać w kolejnych procesach chemicznych bez zmiany wydajności procesu^{148,164,165}.

Kationy:



Rys. 20. Przykłady kationów cieczy jonowych ^{8,15,144-148}.

Aniony:

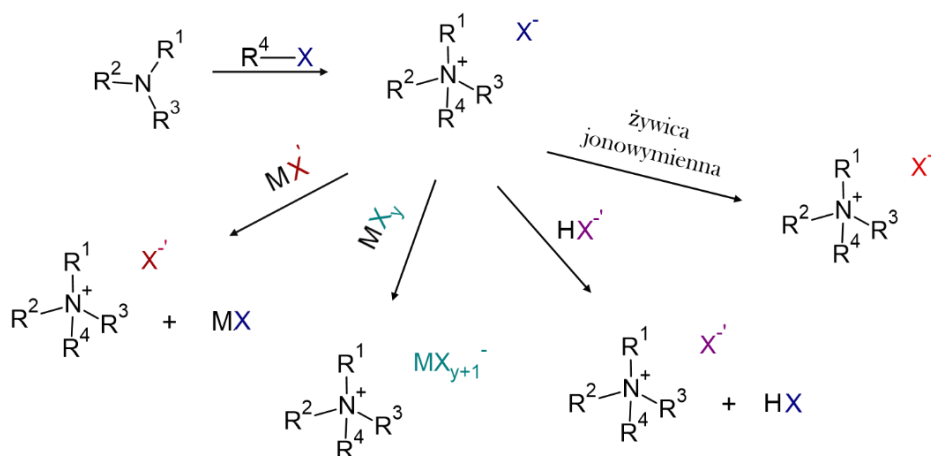


Rys. 21. Przykłady anionów cieczy jonowych ^{8,15,144-148}.

3.2. Synteza cieczy jonowych

Za jedną z najstarszych metod syntezy ILs uznawana jest reakcja alkilowania zwana również reakcją Menshutkina, od nazwiska rosyjskiego chemika Nikolai Menshutkina, który w 1890 roku pierwszy opisał syntezę czwartorzędowej soli amoniowej. Związek otrzymano w jednoetapowej reakcji alkilowania trzeciorzędowej aminy odpowiednim halogenkiem alkilu według mechanizmu substytucji nukleofilowej dwucząsteczkowej S_N2 ¹⁶⁶⁻¹⁶⁹. Obecnie ILs najczęściej otrzymywane są na drodze wymiany jonowej.

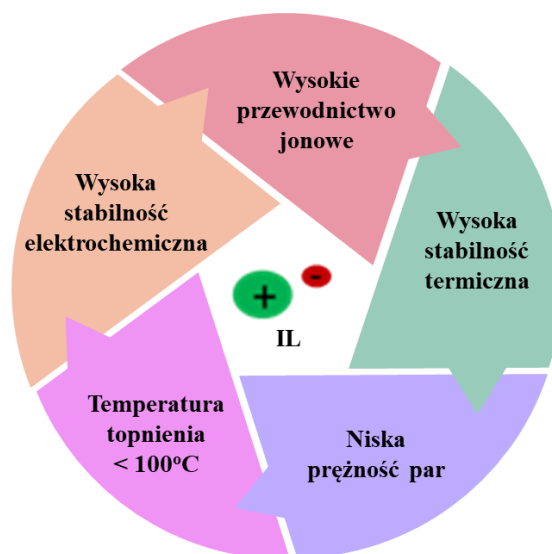
W pierwszym etapie w wyniku czwartorzędowania atomu azotu lub fosforu otrzymuje się sole amoniowe lub fosfoniowe o pożądanej budowie kationu. Następnie jon halogenkowy zostaje zastąpiony określonym anionem na drodze metatezy z zastosowaniem kwasu Brönsteda (HX), soli metali (MX) np. sodu, potasu lub litu. Wymiana jonowa może zachodzić także na żywicy jonowymiennej^{170,171}. Stosowana jest również bezrozpuszczalnikowa metoda wymiany jonu zachodząca podczas reakcji czwartorzędowych soli amoniowych z kwasami Lewisa (MX_y). Historycznie pierwszym stosowanym kwasem Lewisa był chlorek glinu (III), obecnie stosuje się chlorek boru (III), chlorek miedzi (I), chlorek żelaza (III) oraz chlorek indu (III)^{172–176}. Na Rys. 22 przedstawiono metody syntezy ILs.



Rys. 22. Metody syntezy cieczy jonowych na przykładzie amoniowych ILs^{171,176}.

3.3. Właściwości cieczy jonowych

Ciecze jonowe ze względu na swoją unikalną budowę posiadają wiele pożądanych właściwości, takich jak niska prężność par, wysoka stabilność termiczna, wysoka temperatura wrzenia, która często jest również temperaturą ich rozkładu termicznego. Dodatkowo charakteryzują się one wysokim przewodnictwem jonowym oraz wysoką stabilnością elektrochemiczną (Rys. 23). Właściwości ILs zależą od struktury kationu oraz anionu, a oddziaływania pomiędzy nimi, jak wiązania wodorowe, oddziaływania kolumbowskie, van der Waalsa czy π - π , wpływają na ich fizykochemiczne właściwości, m.in. temperaturę topnienia, lepkość, mieszalność z rozpuszczalnikami czy przewodnictwo jonowe^{144,148,177–179}. IL mogą również ulegać samoorganizacji oraz tworzyć struktury heterogeniczne^{177,180–182}.



Rys. 23. Wybrane właściwości cieczy jonowych.

Ciecze jonowe ze względu na jonową budowę przewodzą prąd zgodnie z mechanizmem jonowym, jednak znacznie słabiej niż stężone elektrolity wodne. Mniejsze przewodnictwo ILs można tłumaczyć mniejszą dostępnością nośników ładunku w wyniku tworzenia par jonowych lub agregacji jonów, jak również mniejszą ruchliwością jonów wynikającą z ich dużych rozmiarów. Czynnikiem wpływającym na przewodnictwo ILs są również lepkość, masa cząsteczkowa, promień jonowy oraz dysocjacja jonowa. Przewodnictwo jonowe ILs rośnie wraz ze wzrostem temperatury, co związane jest ze spadkiem lepkości, a tym samym ze zwiększoną ruchliwością jonów. Natomiast im wyższa lepkość IL (na którą wpływają siły van der Waalsa, oddziaływania elektrostatyczne oraz wiązania wodorowe pomiędzy jonami), tym niższe jej przewodnictwo jonowe^{183,184}. Zatem wyższą wartość przewodnictwa można osiągnąć poprzez zmniejszenie lepkości ILs, np. przez dodanie rozpuszczalników, co obniża lepkość bez zmiany budowy kationów lub anionów ILs. Powszechnie stosowanymi rozpuszczalnikami organicznymi zmniejszającymi lepkość jest węgiel propylenu¹⁸⁵ oraz tetrametylenosulfon⁴³. Dodatek rozpuszczalnika organicznego zwiększa stopień dysocjacji jonów tym samym wpływając korzystnie na wzrost wartości przewodnictwa jonowego.

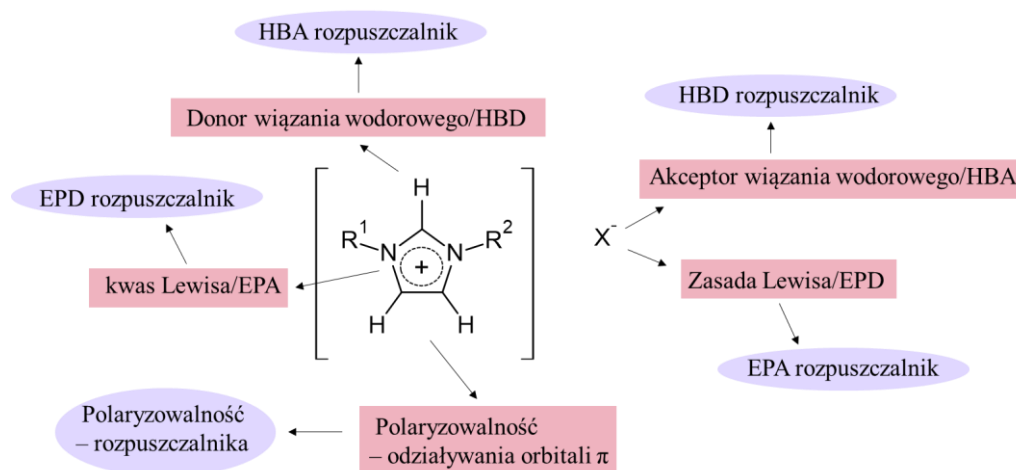
Wartości przewodnictwa jonowego niskotemperaturowych ILs mieszczą się w zakresie od 0,1 do 18 mS·cm⁻¹¹⁴⁵. Zwiększenie długości łańcucha alkilowego w kationie ILs powoduje wzrost objętości kationu i wzrost lepkości ILs. Jednak to aniony ILs wywierają większy wpływ na zmienność przewodnictwa. Przewodnictwo jonowe

maleje w szeregu anionów $[\text{BF}_4]^- > [\text{ATf}]^- > [\text{NTf}_2]^- > [\text{OTf}]^- > [\text{PF}_6]^-$ ¹⁸⁶. Natomiast dla szeregu kationów zaobserwowano zmniejszenie przewodnictwa jonowego w kolejności: imidazoliowe > pirolidyniowe > amoniowe¹⁸⁷. Okno potencjału elektrochemicznego w przypadku ILs zależy przede wszystkim od odporności kationu na redukcję i odporności anionu na utlenianie. Ciecze jonowe na ogół mają okno potencjału elektrochemicznego większe niż 2,0 V^{188–190}, ale na wartość tą wpływ mają zanieczyszczenia w niej występujące, jak śladowe ilości halogenków, które mogą pozostać w produkcie końcowym po syntezie, czy nieznaczne ilości wody. Mogą one zmniejszyć zarówno potencjał utleniania, jak i potencjał redukcji.

3.3.1. Polarność cieczy jonowych

W zależności od budowy kationu oraz anionu ILs mogą mieć charakter hydrofilowy lub hydrofobowy, przy czym budowa anionu wywiera większy wpływ, następnie długość łańcucha alkilowego kationu, a najmniejszą rolę odgrywa struktura kationów^{179,186}.

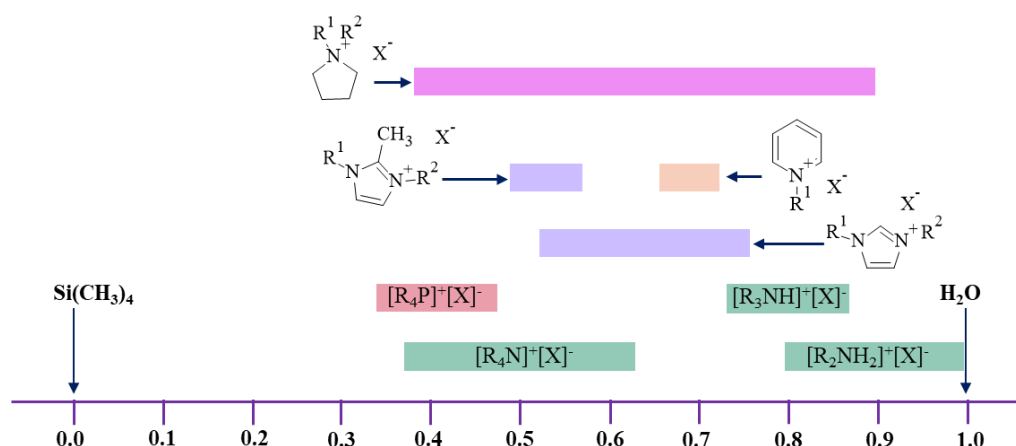
Ważnym aspektem jest rozpuszczalność i solwatowanie innych substancji w ILs, a w następstwie możliwość tworzenia domen polarnych i niepolarnych. Oddziaływania pomiędzy IL a substancją w niej rozpuszczoną zostały sklasyfikowane biorąc pod uwagę trzy obszary IL (Rys. 24)¹⁹¹.



Rys. 24. Możliwe oddziaływania pomiędzy rozpuszczalnikiem a 1,3-dialkylimidazoliową IL (EPD - donor wolnej pary elektronowej, EPA - akceptor wolnej pary elektronowej, HBD - donator wiązań wodorowych, HBA - akceptor wiązań wodorowych)¹⁹¹.

Regiony niepolarne IL oddziałują chętnie z niepolarnymi substancjami rozpuszczonymi, takimi jak alkany, poprzez siły dyspersyjne Londona. Natomiast ugrupowania polarne oddziałują silnie przez wiązania wodorowe. Dodatkowo mogą występować oddziaływania między regionami polarnymi i niepolarnymi, a dipolarnymi substancjami rozpuszczonymi, takimi jak np. fluorowcopochodne węglowodorów^{149,192–194}.

W przypadku ILs wyznaczona wartość $E_T(30)$ lub E_T^N rośnie wraz ze wzrostem polarności ILs, przy czym największy wpływ wywiera budowa kationów (Rys. 25)¹⁹¹. Dodatkowo im silniejsze są oddziaływania między kationem i anionem IL, tym E_T^N jest większe¹⁹⁹.



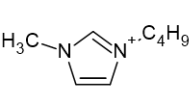
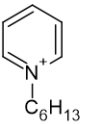
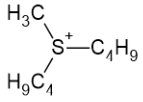
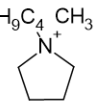
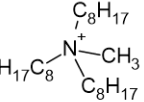
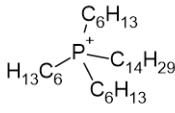
Rys. 25. Wartości parametru E_T^N dla cieczy jonowych w zależności od budowy kationu¹⁹¹.

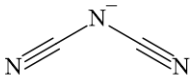
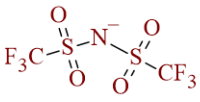
Największą polarnością wśród ILs charakteryzują się protonowe ILs ze względu na możliwość tworzenia wiązań wodorowych przez obecny w cząsteczce kwaśny proton²⁰⁰. Wpływ dodatkowych efektów, jak np. delokalizacja ładunku w 6- π elektronowym pierścieniu, ułożenie przestrzenne i długość alkilowych łańcuchów bocznych, a także występowanie zawady sterycznej, która może utrudniać tworzenie wiązań, może powodować obniżenie polarności IL.

Dla pełnego scharakteryzowania natury IL stosuje się parametry solwatochromowe Kamleta-Tafta (α , β oraz π^*). Parametr π^* charakteryzuje dipolarność/polaryzowalność ILs (ang. *dipolarity/polarisability*). Reprezentuje zdolność rozpuszczalnika do stabilizacji sąsiedniego ładunku lub dipolu dzięki niespecyficznym oddziaływaniom dielektrycznym. Parametr α (ang. *hydrogen bond donor (HBD) acidity*) określa właściwości protono-donorowe IL i w głównej mierze uwarunkowany jest budową jej kationu. Parametr β (ang. *hydrogen bond acceptor (HBA) basicity*) odpowiada za

właściwości protono-akceptorowe lub elektrono-donorowe ILs. Parametr β opisuje zdolność rozpuszczalnika do oddania pary elektronowej w celu utworzenia wiązania wodorowego z kwaśnymi protonami. W głównej mierze na parametr β wpływa budowa anionu^{201–203}. Wyznaczone wartości parametrów Kamleta-Tafta zależą od zastosowanych barwników solwatochromowych i mogą różnić się znacznie wartościami wyznaczonymi dla tych samych ILs z zastosowaniem różnych barwników^{201,204,205}.

Na Rys. 26 przedstawiono wpływ struktury kationu oraz anionu IL na wartości parametrów solwatochromowych Kamleta-Tafta, w które wpisują się opisane wyżej wartości empirycznej skali Reicharda. Dla IL z anionem $[\text{NTf}_2]^-$ lub $[\text{N}_3]^-$ zdolność HBD maleje w kolejności kationów: N,N-dialkylimidazoliowy > N-alkilopirydyniowy > trialkilosulfoniowy > N,N-dialkilopirolidynowy > tetra(n-heksylo)amoniowy > tetra(n-heksylo)fosfoniowy. Dla wymienionych ILs, z wyjątkiem tetraalkilofosfoniowych, wiązanie C-H w pobliżu dodatnio naładowanego atomu azotu lub siarki jest słabo kwaśne. W cieczach N-alkilopirydyniowych z anionem $[\text{N}_3]^-$ ($\alpha = 0,41$) wiązanie to jest silnie spolaryzowane dodatnio w porównaniu z czwartorzędowym kationem amoniowym ($\alpha = 0,25$). Wynika to z silniejszego efektu wyciągania elektronów (ang. *electron-withdrawing*) przez pirydynę w porównaniu z czwartorzędowym jonem amoniowym.

						
α	0,44 0,55	0,41 0,50	0,41 0,50	0,34 0,44	0,25 0,39	0,19 0,36
β	0,64 0,42	0,69 0,44	0,65 0,43	0,62 0,39	0,80 0,55	0,85 0,58
π^*	0,98 0,83	1,03 0,86	1,00 0,86	0,97 0,80	0,94 0,87	0,93 0,87

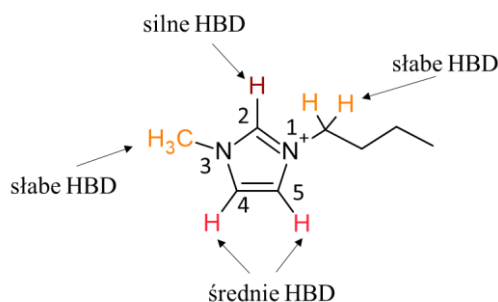



Rys. 26. Wartości parametrów α i β Kamleta-Tafta dla wybranych ILs²⁴⁷ (oznaczone kolorem czarnym dotyczą ILs z anionem $[\text{N}_3]^-$, a kolorem czerwonym ILs z anionem $[\text{NTf}_2]^-$).

Wiązania C-H grup alkilowych soli fosfoniowych są słabo spolaryzowane w porównaniu z tetraalkiloamoniowymi, na co wyraźnie wskazuje niska wartość parametru α cieczy

tetraalkilofosfoniowych. Ponadto właściwości protono-donorowe kationu (HBD) są odwrotnie proporcjonalne do właściwości protono-akceptorowych odpowiedniego anionu (HBA), a duża wartość parametru β anionu zmniejsza właściwości protono-donorowe kationu niezależnie od jego budowy²⁴⁷. Budowa anionów ma istotny wpływ na właściwości elektrono-donorowe. W przypadku anionów delokalizacja ładunku ujemnego na sąsiednie atomy powoduje zmniejszenie właściwości protono-akceptorowych. Osłabieniu ulegają oddziaływania między kationem, tym samym wpływając na wzrost jego właściwości protono-donorowych. Dla anionów wartość parametru β rośnie w szeregu $[\text{NTf}_2]^- < [\text{PF}_6]^- < [\text{CF}_3\text{SO}_3]^- \sim [\text{BF}_4]^- < [\text{OTf}]^- < \text{tiocyjanianowy } [\text{SCN}]^- < \text{metylosiarczanowy } [\text{MeOSO}_3]^- < [\text{Br}]^- < [\text{Cl}]^-$ ^{253,254}.

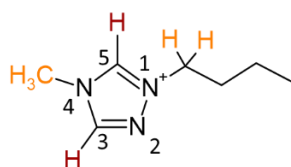
W przypadku powszechnie stosowanych imidazoliowych ILs na właściwości protono-donorowe w głównej mierze wpływa budowa kationu, przy czym w tworzeniu wiązań wodorowych głównie biorą udział protony przy atomach węgla C2, C4 i C5 pierścienia imidazoliowego (Rys. 27)²⁰⁶.



Rys. 27. Protony kationu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego zdolne do tworzenia wiązań wodorowych (HBD oznacza donory wiązań wodorowych)²⁰⁶.

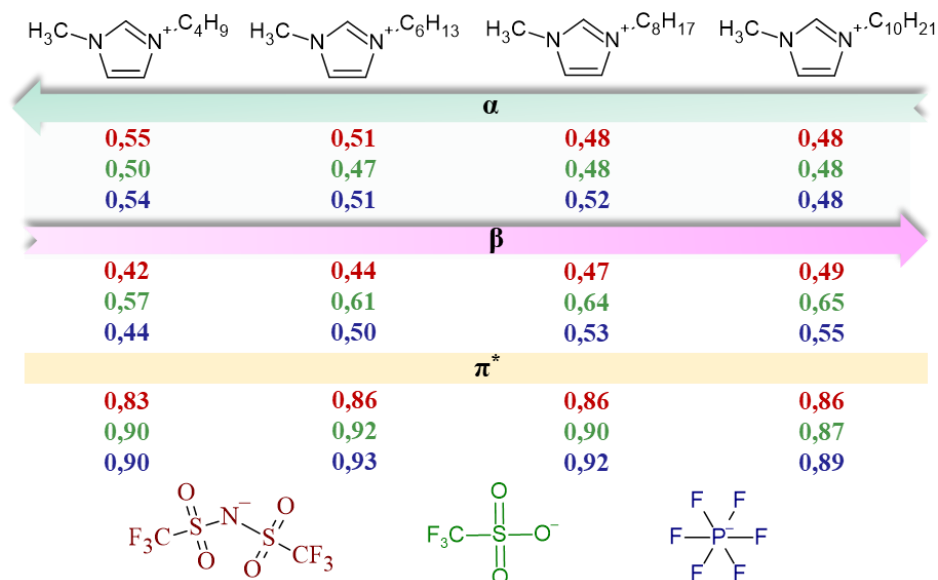
Proton przy atomie węgla C2 w pierścieniu imidazoliowym ma odczyn kwaśny, dlatego jest głównym donorem wiązań wodorowych i charakteryzuje się najsilniejszymi właściwościami protono-donorowymi²⁰⁷. Natomiast, gdy proton przy atomie węgla C2 zostanie zastąpiony grupą metylową, możliwość tworzenia wiązań wodorowych przez dominujące miejsce w kationie IL zostaje zablokowane, powodując spadek wartości parametru α . Anion ustawia się po przeciwnej stronie pierścienia, i może utworzyć nowe wiązanie wodorowe z protonem C4 lub C5, przy czym udowodniono, że tylko jedna z dwóch aromatycznych grup CH jest zaangażowana w tworzenie wiązania wodorowego. W wyniku kolejnego podstawienia protonu w pozycji C4 oraz C5 pierścienia imidazoliowego grupami CH_3 właściwości protono-donorowe kationu IL gwałtownie

maleją. Możliwe są wówczas oddziaływania anionu z protonami obecnymi przy podstawnikach alkilowych atomu azotu N1 oraz N3 pierścienia imidazoliowego, jednak te wykazują słabe właściwości protono-donorowe. Podstawienie protonów grupą metylową umożliwia tworzenie słabych oddziaływań między anionem a pierścieniem oraz łańcuchami bocznym^{257,258}. Interesujące pod względem występujących oddziaływań międzycząsteczkowych są również ILS 1,4-dialkilo-1,2,4-triazoliowe (Rys. 28). Ze względu na budowę pierścienia, posiadają protony o większej kwasowości przy dwóch izolowanych atomach węgla C3 oraz C5 w porównaniu z wodorem przy atomie węgla C2 w imidazoliowych ILS. Powinny zatem charakteryzować się większą zdolnością protono-donorową. Dodatkowo ciecze te wykazują słabe oddziaływania kation-anion, które są charakterystyczne dla ILS z dużymi kationami^{208–210}.



Rys. 28. Budowa kationu 1-butylo-4-metylo-1,2,4-triazoliowego.

Długość łańcucha alkilowego podstawnika w kationie również wpływa na wartości parametrów solwatochromowych Kamleta-Tafta ILS (Rys. 29).



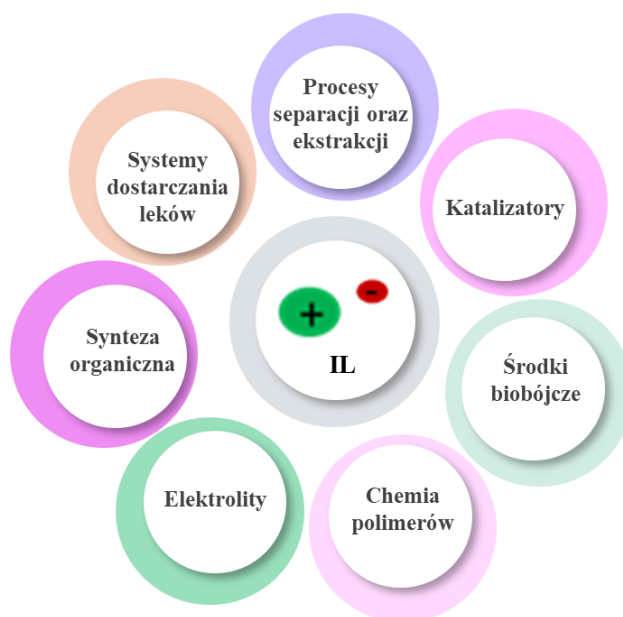
Rys. 29. Wpływ długości łańcucha alkilowego podstawnika w kationie IL na wartości parametrów Kamleta-Tafta wybranych ILS²¹¹ (kolorem czerwonym oznaczono ILS z anionem $[\text{NTf}_2]^-$, kolorem zielonym ILS z anionem $[\text{OTf}]^-$, kolorem niebieskim ILS z anionem $[\text{PF}_6]^-$).

Wzrost długości łańcucha podstawnika bocznego powoduje osłabienie właściwości protono-donorowych, co jest związane ze wzrostem delokalizacji gęstości elektronowej pierścienia imidazoliowego, osłabieniem kwasowego charakteru wiązania C2-H. Osłabienie właściwości protono-donorowych kationu skutkuje osłabieniem jego oddziaływań z anionem, a więc wzmocnieniem właściwości protono-akceptorowych anionu ²¹¹.

Parametr π^* jest silnie skorelowany z parametrami α oraz β , co obserwowane jest w przypadku silnie koordynujących anionów, które mogą silnie oddziaływać z kationem powodując zwiększenie wartości dipolarności/polaryzowalności ILs. Silne oddziaływania z kationem powodują osłabienie jego właściwości protono-donorowych ^{195,204,211}.

3.4. Zastosowanie cieczy jonowych

Ciecze jonowe są szeroko wykorzystywane w wielu gałęziach przemysłu oraz dziedzinach nauki m.in. farmacji, medycynie, elektrochemii, katalizie, chemii analitycznej oraz syntezie organicznej (Rys. 30) ^{8,146,147}.



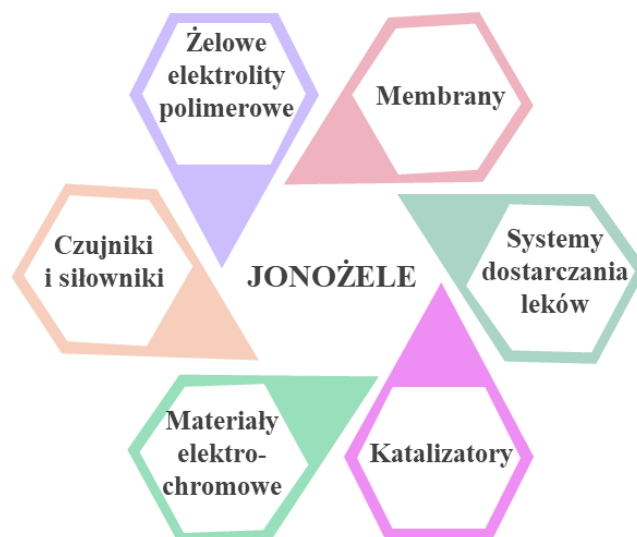
Rys. 30. Zastosowanie cieczy jonowych ^{8,146,147}.

Ciecze jonowe znalazły zastosowanie jako rozpuszczalniki i katalizatory w wielu reakcjach organicznych między innymi w reakcji Dielsa-Aldera, alkilowania Friedla-Craftsa, addycji Michaela, reakcji estryfikacji, reakcji Suzuki, reakcji Hecka,

reakcji Wittga oraz reakcji Knoevengala^{163,212–214}. ILs znalazły również swoje miejsce w chemii polimerów, jako rozpuszczalniki między innymi w wolnorodnikowej reakcji polimeryzacji, polikondensacji, rodnikowej polimeryzacji z przeniesieniem atomu, polimeryzacji z otwarciem pierścienia oraz polimeryzacji tiol – en^{127,215–220}. Ciecze jonowe wykorzystywane są również w procesach ekstrakcji^{221,222}, absorpcji gazów^{223,224}, jako środki antykorozyjne²²⁵ oraz herbicydowe²²⁶. Ponadto mogą zostać wykorzystane jako środki smarujące²²⁷, plastyfikatory tworzyw sztucznych²²⁸, oraz dodatki do paliw²²⁹. ILs mogą również pełnić funkcje substancji czynnej w produktach leczniczych²³⁰. Wraz z intensywnym rozwojem technologii elektronicznej i dążeniu do pozyskiwania coraz to nowych oraz lepiej działających urządzeń, ILs zajęły szczególne miejsce w elektrochemii. Stosowane są jako elektrolity w urządzeniach do magazynowania energii m.in. ogniwach litowo-jonowych, kondensatorach, superkondensatorach, ogniwach słonecznych i paliwowych^{8,145,175,231,232}.

4. Zastosowanie jonożeli

Jonożele znajdują zastosowanie wszędzie tam, gdzie konieczne jest unieruchomienie IL przy jednoczesnym zachowaniu jej właściwości (Rys. 31).



Rys. 31. Zastosowania jonożeli.

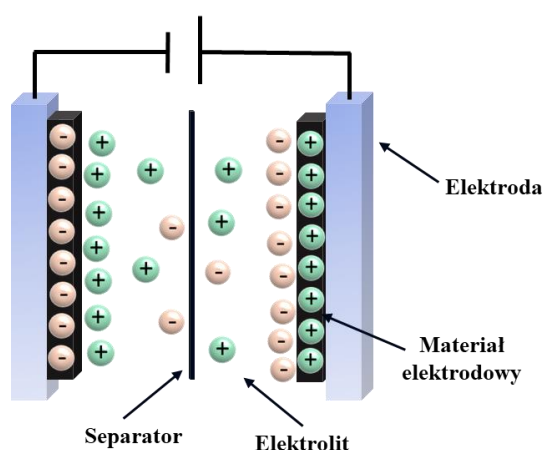
Stosowane są m.in. w przemyśle farmaceutycznym, jako nowoczesne systemy dostarczania leków. Doniesienia literaturowe dotyczą kontrolowanego uwalniania substancji czynnej (ang. *active pharmaceutical ingredient*, API). W badaniach nad

Ibuprofenem wykazano spowolnienie kinetyki uwalniania z jonożeli w stosunku do krystalicznego Ibuprofenu czy Ibuprofenatu IL. Ponadto są one łatwe do kształtowania i nie wymagają dalszej obróbki w celu uzyskania postaci farmaceutycznej^{233–235}. Jonożele polimerowe stosowane są jako membrany w separacji gazów i cieczy ze względu na wysoką selektywność oraz przepuszczalność²³⁶. Membrany jonożelowe oparte na poli(fluorku winylidenu) znalazły zastosowanie do rozdzielania mieszanin gazowych składających się z dwutlenku węgla i azotu²³⁷, jak również do oddzielania biowodoru²³⁶. Jonożele stosowane są w czujnikach oraz bioczujnikach pomiarowych, tak zwanych elektronicznych nosach do detekcji^{238,239}. Materiały jonożelowe mogą być stosowane jako katalizatory w reakcjach chemicznych^{5,240–243}. Ich zastosowanie w reakcjach chemicznych zainicjowali Youquan Deng i współpracownicy^{242,243}. Otrzymali materiały, w których IL wraz z katalizatorem jest uwięziona wewnątrz porowatej matrycy tlenkowej. Obecnie najpopularniejsze są jonożele z matrycą krzemionkową^{242,243}. Wykazano, że uwięzione katalizatory są bardziej stabilne i mają dłuższy okres trwałości w porównaniu z konwencjonalnymi katalizatorami^{241,242}. Odpowiednio domieszkowane jonożele stosowane są jako materiały elektrochromowe zdolne do zmiany koloru pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego²⁴⁴. Szczególne miejsce jonożele znalazły w elektrochemii jako GPE, które mogą być stosowane w bateriach litowo-jonowych^{245–249}, ogniwach paliwowych^{250,251}, ogniwach słonecznych²⁵², kondensatorach elektrochemicznych^{60,253–255} oraz aktuatorach^{22,53,249}.

4.1. Żelowy elektrolit polimerowy - separator w kondensatorze elektrochemicznym

Kondensatory elektrochemiczne (ang. *electrochemical capacitor*, ECC) uważane są za obiecujące urządzenia do magazynowania energii, ze względu na relatywnie wysoką moc i umiarkowaną energię^{256,257}. Po raz pierwszy z pojęciem kondensatora elektrochemicznego spotkano się w roku 1957 w patencie uzyskanym przez Howarda I. Beckera, w którym metaliczny kolektor prądowy pokryto węglem o dużej powierzchni właściwej w roztworze kwasu siarkowego. Rozwój kondensatorów nastąpił dopiero w latach dziewięćdziesiątych XX wieku, kiedy zostały komercyjnie zastosowane w hybrydowych pojazdach elektrycznych^{256,258}. Ze względu na mechanizm gromadzenia ładunku elektrycznego, kondensatory elektrochemiczne zostały podzielone na

kondensatory podwójnej warstwy elektrycznej (ang. *electrical double layer capacitor*, EDLC), często określane jako superkondensatory oraz kondensatory pseudopojemnościowe nazywane również superkondensatorami redoks ^{253,259}. Szczególnie interesujące są kondensatory EDLC, w których ładunek elektryczny magazynowany jest wewnątrz podwójnej warstwy elektrycznej, utworzonej w wyniku odwracalnej adsorpcji jonów elektrolitu na polaryzowalnej elektrodzie o silnie rozwiniętej powierzchni. Ostatnio przyciągają one coraz większą uwagę ze względu na wysoką gęstość mocy (ok. $10 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$), wyjątkową stabilność cykliczną (ok. 1 000 000 cykli) oraz szybkie tempo ładowania i rozładowania. Pod względem gęstości mocy i energii EDCL wypełnia lukę między bateriami a klasycznymi kondensatorami ^{259–262}. Kondensator elektrochemiczny zbudowany jest z dwóch kolektorów prądowych pokrytych materiałem elektrodowym rozdzielonych separatorem i zanurzonych w elektrolicie (Rys. 32) ²⁵⁶.



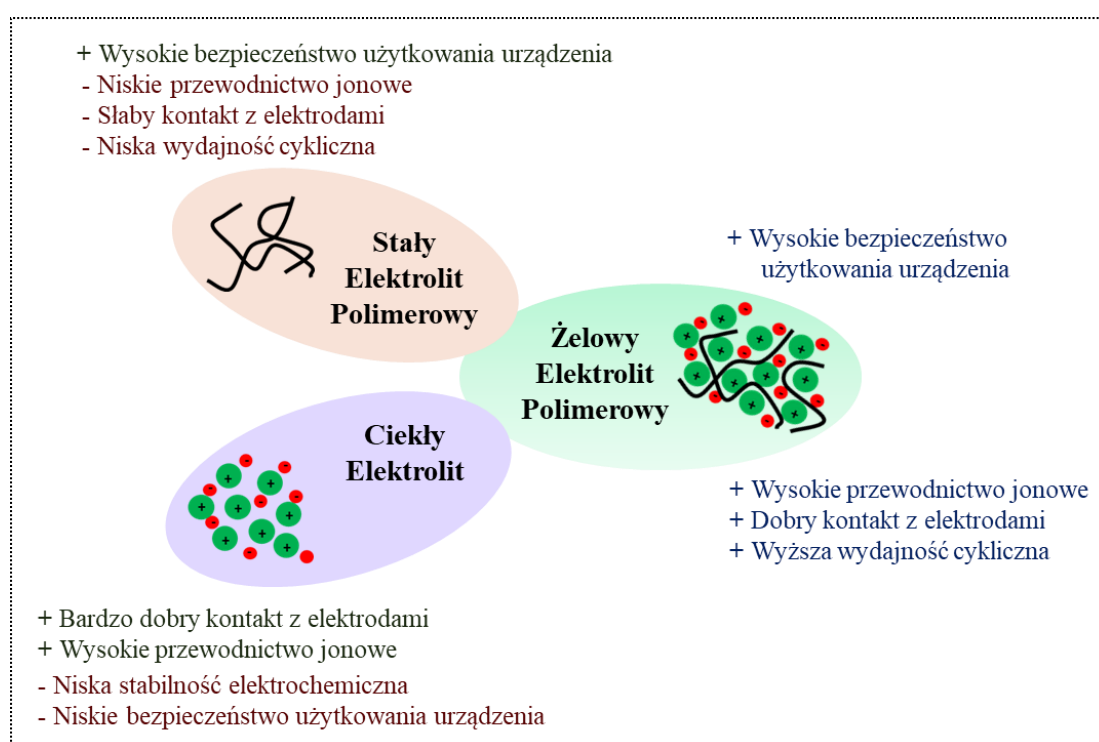
Rys. 32. Budowa kondensatora elektrochemicznego EDCL ²⁵⁶.

Rola separatora polega na oddzieleniu dwóch przeciwnych elektrod, co zapobiega ich zwarceniu, przy czym jest on przepuszczalny dla jonów umożliwiając przenoszenie ładunku. Aby uzyskać najlepszą wydajność EDLC materiał separatora powinien mieć małą grubość, umożliwiać szybki transport jonów oraz być stabilny chemicznie, elektrochemicznie i termicznie. Najczęściej polimerowe separatory stosowane są z elektrolitami organicznymi, natomiast separatory z włókna ceramicznego lub szklanego są często używane z wodnymi elektrolitami ^{256,261}. Elektrolit, obok materiału elektrodowego, jest istotnym elementem kondensatora determinującym jego parametry użytkowe. Dzięki obecności elektrolitu możliwy jest swobodny przepływ jonów oraz

formowanie podwójnej warstwy elektrycznej. Podstawowymi parametrami elektrolitu są zakres stabilności elektrochemicznej oraz wartość przewodnictwa, które przekładają się na energię oraz moc kondensatora uzyskiwane w trakcie jego pracy. W EDLC stosuje się ciekłe elektrolity o wysokim przewodnictwie jonowym. Zostały one podzielone na elektrolity wodne, organiczne oraz ILS²⁶⁰. Ciecze jonowe najczęściej zbudowane są z kationu imidazoliowego, pirolidyniowego, amoniowego, fosfoniowego oraz anionu [NTf₂]⁻, [BF₄]⁻ lub [PF₆]⁻. Kondensatory zawierające ILS mogą pracować przy najwyższym napięciu wynoszącym do 3V (wodne → 0,8 – 1,5V, organiczne → 2,5 – 2,8 V)²⁶³. ILS są stabilne termicznie, niepalne oraz mają niską prężność par. Jednak ze względu na dużą lepkość oraz relatywnie niskie przewodnictwo jonowe, osiągnęte wartości gęstości mocy są niższe w porównaniu do EDLC wykorzystujących elektrolity organiczne. Dodatkowo wysoka cena ILS ogranicza ich komercyjne zastosowanie. W celu poprawy właściwości przewodzących często stosowane są mieszaniny ILS z rozpuszczalnikiem organicznym^{260,263}. W celu zwiększenia przewodnictwa takich układów matryce polimerowe, stosowane jako separatory, zaczęto modyfikować wysoko wrzącymi rozpuszczalnikami, jak EC oraz PC, lub plastyfikatorami otrzymując GPE. Z jednym z pierwszych opisów GPE spotkać się można w pracy Charlesa Angella i współpracowników²⁶⁴. Żelowe elektrolity polimerowe ze względu na obecność fazy ciekłej oraz stałej określane są również jako quasi-stałe elektrolity (ang. *quasi-solid state electrolyte*, QSSE). Immobilizacja elektrolitu w matrycy polimerowej zredukowała ryzyko jego wycieku dodatkowo łącząc zalety składników ciekłych i stałych, spełniając podwójną funkcję zarówno elektrolitu jak i separatora^{253,265}. Porównanie właściwości stałych, ciekłych i żelowych elektrolitów polimerowych przedstawiono na Rys. 33.

Ze względu na naturę chemiczną rozpuszczalnika immobilizowanego w matrycy polimerowej wyróżnia się organiczne żelowe elektrolity polimerowe (ang. *organic gel polymer electrolyte*, OGPE), hydrożelowe elektrolity polimerowe (ang. *hydrogel polymer electrolyte*, HPE) oraz jonożelowe elektrolity polimerowe (ang. *ionogel polymer electrolytes*, IGPE). HPE ze względu na obecność wodnego elektrolitu mają wielokrotnie wyższe przewodnictwo, niż IGPE czy OGPE, są niedrogie, dodatkowo nie wymagają rygorystycznych warunków montażu w atmosferze obojętnej. Niestety HPE mają niską stabilność elektrochemiczną, ograniczającą napięcie pracy kondensatora i dodatkowo mogą pracować jedynie w wąskim zakresie temperatur ograniczonym przez temperatury

przemian fazowych wody. W OGPE jako rozpuszczalniki organiczne najczęściej stosuje się EC, PC, EMC, DMC, dimetyloformamid (DMF), dimetylosulfotlenek (DMSO), oraz tetrahydrofuran (THF) ²⁶⁶. Elektrolity organiczne mają wysoką stabilność elektrochemiczną, co przekłada się na wysokie napięcie pracy kondensatora elektrochemicznego wynoszące do 2,8 V. Dodatkowo, ze względu na niższą temperaturę topnienia niż wodne elektrolity, mogą pracować w niskich temperaturach poszerzając temperaturowy zakres pracy ECC. Niestety procedura przygotowania ECC z tego typu elektrolitami jest kosztowna, wymaga obojętnej atmosfery w celu zabezpieczenia przed zanieczyszczeniem wilgocią, co ma istotny wpływ na stabilność cykliczną kondensatora elektrochemicznego.



Rys. 33 Wady i zalety elektrolitów polimerowych ²⁶⁵.

Dodatkowo stosowane rozpuszczalniki są w większości przypadków toksyczne, mają niskie temperatury zapłonu oraz niską prężność par, co przekłada się na negatywny wpływ na środowisko ^{257,263}. IGPE uważane są za korzystną alternatywę dla typowych elektrolitów, ze względu na zachowanie właściwości IL. Elektrolity te mają najwyższą stabilność elektrochemiczną, dzięki czemu można zbudować kondensatory o relatywnie wysokich wartościach gęstości energii. Niestety ze względu na wysoką lepkość ILs IGPE mają niższe przewodnictwa jonowe w porównaniu z HPE i OGPE. Dodatkowo wysoki

koszt ILs oraz trudności w przygotowaniu kondensatora, wymagające atmosfery obojętnej, ograniczają ich potencjalnie zastosowanie komercyjne^{14,60,267,268}.

W przypadku IGPE matryca najczęściej otrzymywana jest z komercyjnie dostępnych polimerów, takich jak: PEO, PVDF, poli(fluorek winylidenu-ko-heksafluoropropylenu) (PVDF-HFP), PMMA i PAN. Ze względu na dużą różnorodność dostępnych monomerów będących prekursorami matryc polimerowych jak i ILs możliwe jest projektowanie i wytwarzanie nowych IGPE o ulepszonych właściwościach, dedykowanych do indywidualnego zastosowania. Jednakże do tej pory nie znaleziono idealnego układu, który z powodzeniem mógłby zostać zastosowany w praktyce i wyprzeć ciekły elektrolit. Wielofunkcyjność IGPE stanowi najbardziej obiecującą cechę, która w przyszłości pozwolić może na ich zastosowanie w kondensatorach elektrochemicznych charakteryzujących się wyższą gęstością energii i mocy oraz szeroko wykorzystywanych w przemyśle i życiu codziennym^{14,15,268}. Dzięki wielu przydatnym właściwościom, takim jak łatwość przygotowania, niski koszt produkcji, wysokie przewodnictwo jonowe, w zakresie 10^{-5} - 10^{-3} S·cm⁻¹, dobra stabilność chemiczna i mechaniczna oraz doskonały kontakt między elektrodami, zostały uznane za nową kategorię elektrolitów polimerowych i mogą znaleźć szerokie zastosowanie w układach magazynowania i przetwarzania energii, m.in. w pojazdach hybrydowych, przenośnej elektronice, urządzeniach wojskowych, elementach sprzętu kosmicznego, samochodach elektrycznych nowej generacji oraz mikroukładach czy elastycznych urządzeniach działających po zgięciu, złożeniu, skręceniu i rozciągnięciu²⁶⁸.

Żelowe elektrolity polimerowe można podzielić ze względu na morfologię matrycy polimerowej na IGPE z separacją faz (heterogeniczne) oraz bez separacji faz (homogeniczne). Morfologia IGPE może się różnić w zależności od kompatybilności matrycy polimerowej i zastosowanej IL, przy czym heterogeniczne IGPE charakteryzujące się matrycą o porowatej strukturze wypełnioną elektrolitem, dzięki czemu mają wysokie przewodnictwo. Warto przy tym zaznaczyć, że w takich układach występują nadal wystarczająco silne oddziaływania pomiędzy IL a matrycą polimerową, które zapobiegają wyciekowi IL z jonożelu. W heterogenicznych IGPE transport jonów zachodzi w spęcznionej fazie żelowej lub fazie ciekłej. W jonożelach homogenicznych, matryca w postaci ciągłej silniej oddziałuje z fazą ciekłą, co ogranicza swobodny transport jonów¹⁰. Silne oddziaływania między grupami funkcyjnymi matrycy

polimerowej oraz jonami IL wpływają na poprawę kompatybilności polimer-ILs^{269,270}. Wyższe przewodnictwo IGPE można uzyskać również poprzez wprowadzenie większej ilości IL do matrycy polimerowej, ale towarzyszy temu pogorszenie wytrzymałości mechanicznej i stabilności wymiarowej, szczególnie w podwyższonych temperaturach, co może skutkować uszkodzeniem IGPE. W przypadku IGPE osiągnięcie wysokiego przewodnictwa jonowego oraz dobrych właściwości mechanicznych stanowi wyzwanie, ponieważ dodanie ciekłego składnika nieuchronnie pogorsza wytrzymałość mechaniczną matrycy polimerowej poprzez pęcznienie spowodowane przez rozpuszczalnik. Elektrolit polimerowy o małej wytrzymałości mechanicznej może łatwo spowodować zwarcie między elektrodami. IGPE musi również zapewniać dobry kontakt z elektrodami, niestety osiągnięcie pełnego kontaktu między IGPE a elektrodami jest trudne. Najczęściej pomocne jest kilkukrotne wstępne zwilżenie powierzchni elektrody roztworem elektrolitu²⁷¹. Dlatego opracowanie stabilnych wymiarowo IGPE o wysokim przewodnictwie jonowym jest obecnie dużym wyzwaniem i stąd aktywnym obszarem badań. Ważne staje się projektowanie układów zdolnych do wchłonięcia dużej ilości IL przy jednoczesnym zachowaniu integralności strukturalnej^{272,273}.

IV. Cel i zakres pracy

Celem pracy doktorskiej była synteza GPE o odpowiednich właściwościach fizykochemicznych umożliwiającym ich zastosowanie w kondensatorach elektrochemicznych. Takie materiały powinny charakteryzować się (1) dobrymi właściwościami mechanicznymi, co pozwala uzyskać cienkie separatory odporne na zniszczenie podczas składania jak i pracy kondensatora, (2) przewodnictwem jonowym powyżej $1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ oraz (3) brakiem wycieku elektrolitu. Przyjęto zatem hipotezę, iż:

zastosowanie (i) monomerów o różnej budowie grup funkcyjnych zarówno reaktywnych, jak i niereaktywnych w reakcji polimeryzacji tiol – en oraz (ii) cieczy jonowych o różnej strukturze kationów i anionów, pozwoli otrzymać jonozele o odpowiednim stopniu separacji faz pomiędzy matrycą polimerową a cieczą jonową (co zapewni wysokie przewodnictwo jonowe materiału), jednocześnie o wystarczająco silnych oddziaływaniach pomiędzy składnikami jonożelu (co wyeliminuje wyciek IL ze struktury materiału), jak również stabilności wymiarowej, tj. odporności mechanicznej, co zapewni bezpieczeństwo pracy ECC.

Zakres prowadzonych prac badawczych obejmował:

1. Zaprojektowanie i syntezę ILs o zróżnicowanej budowie kationu:

W-Im-W: monomeryczne di-imidazoliowe ciecze jonowe z podstawnikiem winylowym o różnej długości łańcucha węglowodorowego pomiędzy dwoma pierścieniami imidazoliowymi

A-Im-A: monomeryczne di-imidazoliowe ILs z podstawnikiem allilowym w pozycji N3 pierścienia imidazoliowego

AM-Im-AM: monomeryczne di-imidazoliowe ILs z podstawnikiem allilowym w pozycji N3 oraz podstawnikiem metylowym w pozycji C2 pierścienia imidazoliowego

1M4A-T: 1,4-dialkilo-1,2,4-triazoliowe ILs o różnej długości łańcucha alkilowego podstawnika w pozycji N4 pierścienia triazoliowego

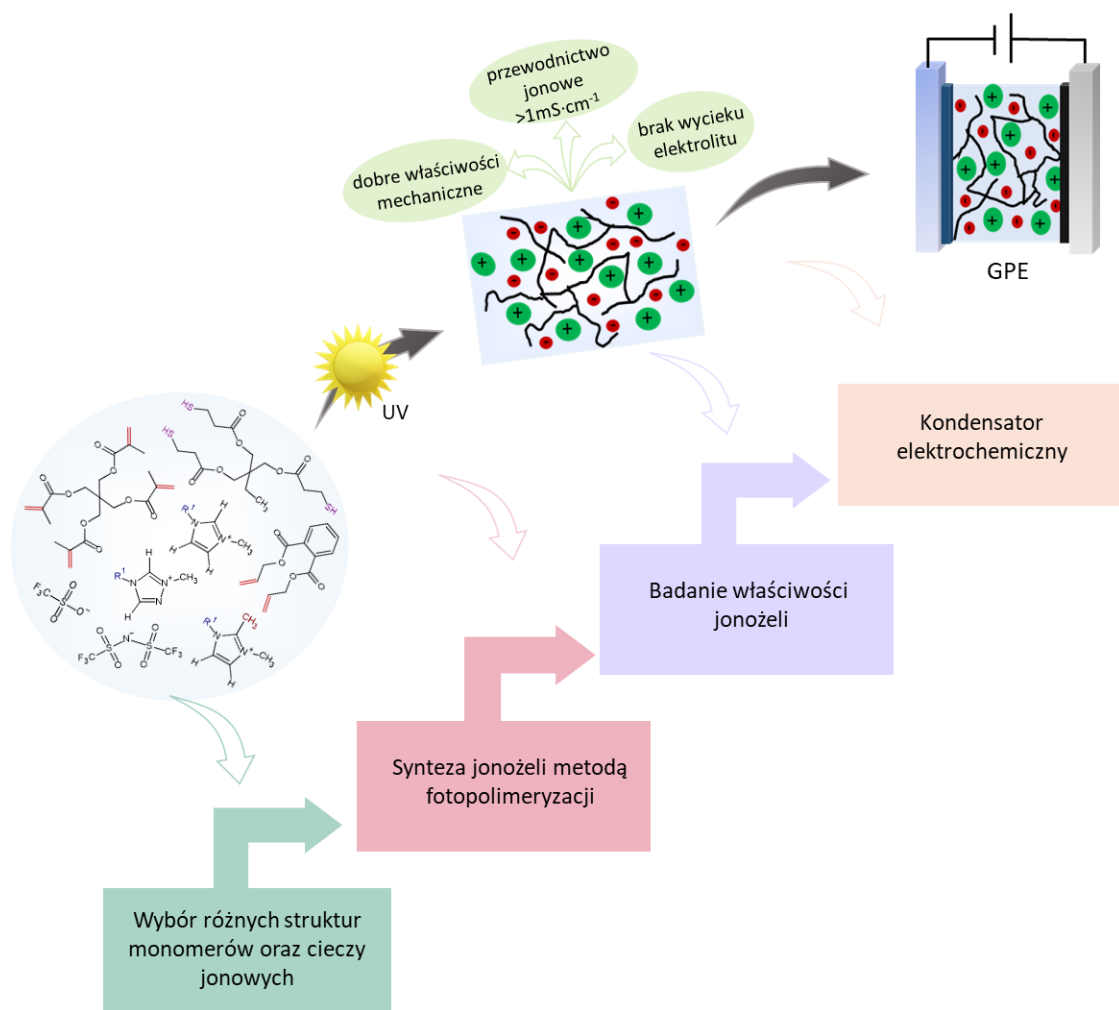
1A4M-T: 1,4-dialkilo-1,2,4-triazoliowe ILs o różnej długości łańcucha alkilowego podstawnika w pozycji N1 pierścienia triazoliowego

Im*: imidazoliowe o różnej długości łańcucha alkilowego podstawnika w pozycji N1 pierścienia imidazoliowego,

M-Im*: imidazoliowe z podstawnikiem metylowym w pozycji C2 pierścienia imidazoliowego i o różnej długości łańcucha alkilowego podstawnika w pozycji N1 pierścienia imidazoliowego.

2. Charakterystyka właściwości syntezowanych i komercyjnych ILs: przewodnictwo jonowe (EIS), stabilność elektrochemiczna (LSV), lepkość (wiskozymetria), stabilność termiczna (TGA), przemiany fazowe (DSC), parametry solwatochromowe Kamleta-Tafta (UV), oddziaływania międzycząsteczkowe (FTIR), potwierdzenie struktur otrzymanych ILs (NMR).
3. Dobór składu kompozycji, tj. prekursorów matrycy polimerowej zarówno tioli jak i enów o różnej funkcyjności (dwu- i wielofunkcyjne) i różniących się niereaktywnymi grupami funkcyjnymi, np. eterowymi, estrowymi, uretanowymi, aromatycznymi. Dodatkowo stosowano tiole pierwszo- i drugorzędowe oraz eny o różnym rodzaju reaktywnych grup funkcyjnych: winylowe, allilowe, metakrylowe, akrylowe.
4. Badanie oddziaływań międzycząsteczkowych (FTIR) w kompozycjach fotoutwardzalnych.
5. Badanie kinetyki procesu fotopolimeryzacji tiol – en w masie i w rozpuszczalniku (foto-DSC).
6. Dobór parametrów procesu i synteza jonożeli *in situ* metodą fotopolimeryzacji.
7. Badanie właściwości jonożeli: przewodnictwo jonowe (EIS), morfologia (SEM, AFM), odporność na przebicie i rozciąganie (maszyna wytrzymałościowa), oddziaływania międzycząsteczkowe (FTIR), stabilność termiczna (TGA), przemiany fazowe (DSC), ocena frakcji żelowej (Soxhlet).
8. Zastosowanie wytypowanych jonożeli jako GPE w kondensatorach elektrochemicznych.

* ciecze jonowe zastosowane do badań uzupełniających, nie wchodzących do publikacji stanowiących podstawę dysertacji

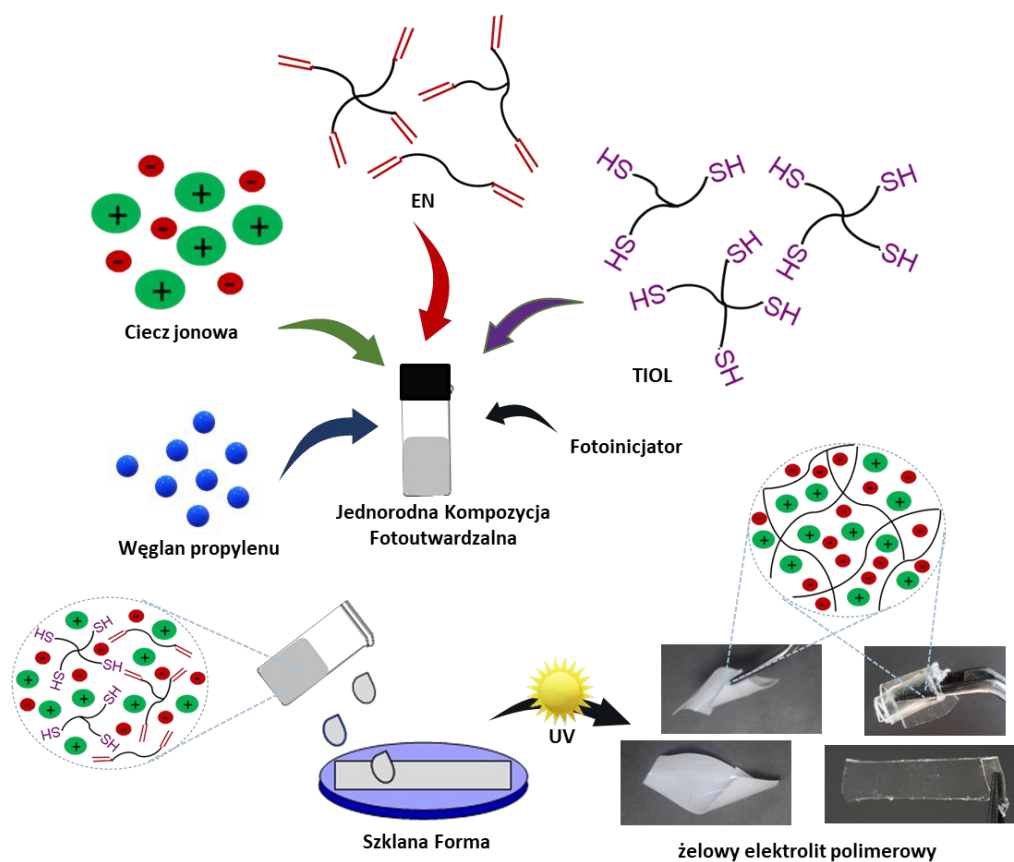


V. Omówienie najważniejszych osiągnięć zawartych w publikacjach

Rozwój cywilizacji nieuchronnie wiąże się z rosnącym zapotrzebowaniem na energię elektryczną. W związku z tym dużo uwagi poświęca się urządzeniom do magazynowania energii, zwłaszcza w ostatnich latach, gdy energię pozyskuje się również ze źródeł odnawialnych. Urządzenia takie są wykorzystywane m.in. w pojazdach elektrycznych, mikroelektronice czy urządzeniach biokompatybilnych. Szczególnym zainteresowaniem cieszy się tzw. elastyczna elektronika, w ramach której opracowuje się i komercjalizuje elastyczne urządzenia przenośne, jak np. telefony komórkowe z elastycznym ekranem¹⁵. Materiały takie powinny się rozciągać bez uszkodzenia struktury, a jednocześnie mieć właściwości przewodzące. Dodatkowo należy unikać wycieku elektrolitu z urządzenia. Materiałami, które mogą łączyć w sobie te cechy, są jonozele, które mogą być stosowane jako GPE w kondensatorach elektrochemicznych. Jak wspomniano w rozdziale *1 Jonozele*, jonozele polimerowe należą do hybrydowych materiałów utworzonych przez wzajemnie przenikające się fazy ciała stałego tj. matrycy polimerowej, jak i IL. Materiały te powstają w wyniku immobilizacji IL w matrycy polimerowej, a więc na ich właściwości wpływa zarówno budowa matrycy polimerowej jak i IL, a oddziaływania między składnikami są kluczowe w utrzymaniu stabilnej wymiarowo struktury. Ważną grupę stanowią jonozele polimerowe z usieciowaną trójwymiarową strukturą, ze względu na stabilność wymiarową oraz wytrzymałość mechaniczną w porównaniu z materiałami, w których matryca zbudowana jest z liniowych polimerów. Większa wytrzymałość mechaniczna sieci polimerowej może prowadzić do zmniejszenia ruchliwości jonów IL. W konsekwencji powoduje to znaczne pogorszenie przewodnictwa, a tym samym ogranicza wydajność pracy kondensatorów elektrochemicznych wykorzystujących GPE. Żele te powinny łączyć w sobie dobre właściwości mechaniczne, dzięki czemu będzie można uzyskać cienkie separatory odporne na zniszczenie podczas składania jak i pracy kondensatora elektrochemicznego oraz wysokie przewodnictwo jonowe, tj. powyżej $1 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$. Ze względu na wysoką lepkość ILs ich przewodnictwo jonowe jest relatywnie niskie. W celu zwiększenia tego parametru stosuje się m.in. dodatek rozpuszczalników organicznych, które obniżają lepkość ILs, zwiększając tym samym szybkość dyfuzji jonów^{260,263}. Dzięki znacznej wytrzymałości mechanicznej jonożelu możliwe jest

zmniejszenie jego grubości bez utraty stabilności wymiarowej, a tym samym zwiększenie gęstości energii i mocy kondensatora elektrochemicznego. Transport jonów w żelowych elektrolitach polimerowych jest zależny od dyfuzji jonów elektrolitu zamkniętych w sieci polimerowej. Tak więc jest on zwykle uzależniony od właściwości fizykochemicznych matrycy polimerowej oraz występowania oddziaływań między jonami a polimerem ²⁷⁴. Najbardziej pożądane jest znalezienie kompromisu między dobrymi właściwościami mechanicznymi, pozwalającymi otrzymać jak najcieńsze membrany a wysokim przewodnictwem jonowym. W wyniku osłabienia oddziaływań między IL a polimerem, łatwiejsza jest dyfuzja jonów, jednakże słabe oddziaływania mogą prowadzić do wycieku elektrolitu z matrycy polimerowej, co jest szczególnie niepożądane podczas pracy kondensatora. Uzyskanie materiałów o dobrych właściwościach mechanicznych i przewodzących stanowi wyzwanie, dlatego w ramach badań przedstawionych w publikacjach od **D-1** do **D-6** skupiono się na otrzymaniu materiałów o wysokim przewodnictwie jonowym, dobrej wytrzymałości mechanicznej, przy jednoczesnym wyeliminowaniu wycieku elektrolitu z materiału. W ramach prowadzonych badań jonozele otrzymywano metodą polimeryzacji tiol – en inicjowanej fotochemicznie. Wybór tej metody wiąże się z jej niekwestionowanymi zaletami. Inicjując reakcję polimeryzacji promieniowaniem UV, możliwe jest przeprowadzenie procesu w krótkim czasie, zazwyczaj rzędu kilku minut, w temperaturze pokojowej, a więc przy niskim zużyciu energii. Ponadto proces nie wymaga użycia dodatkowych rozpuszczalników w procesie syntezy oraz zachodzi jedynie w obszarach naświetlanych promieniowaniem UV ⁸³. Najczęściej stosowana jest polimeryzacja (met)akrylanów, która niestety jest wrażliwa na tlen (inhibicja tlenowa), co prowadzi do zahamowania reakcji polimeryzacji (szczególnie w wierzchnich warstwach), charakteryzuje się dużym skurczem polimeryzacyjnym, oraz powstaniem heterogenicznej sieci polimerowej ^{2,91,275}. Ze względu na wady fotopolimeryzacji (met)akrylanów, poszukiwano innej metody syntezy i wybrano fotopolimeryzację tiol – en, która przebiega według mechanizmu stopniowej polimeryzacji rodnikowej między wielofunkcyjnym tiolem i wielofunkcyjnym enem. To prowadzi do utworzenia homogenicznej sieci polimerowej oraz niewielkiego skurczu polimeryzacyjnego przy dużej szybkości reakcji. Dodatkowo dzięki obecności tiolu reakcja ta jest niewrażliwa na inhibicję tlenową ^{91,103}. W przypadku zastosowania jako enu (met)akrylanu, dodatkowo obok polimeryzacji stopniowej przebiega reakcja

homopolimeryzacji. Schemat syntezy materiałów jonożelowych przedstawiono na Rys. 34. Jonożele otrzymywano w jednoetapowej reakcji między wielofunkcyjnymi enami oraz wielofunkcyjnymi tiolami w obecności IL lub mieszaniny IL z rozpuszczalnikiem organicznym, tj. węglanem propylenu. W pracy stosowano zarówno IL komercyjne jak i syntezowane w ramach współpracy z dr hab. Andrzejem Skrzypczakiem. Jako fotoinicjator stosowano 2,2-dimetoksy-2-fenylacetofenon w ilości 0,2% mas. Prowadzono charakterystykę układów zarówno przed (mieszanina wejściowa), w trakcie, jak i po procesie polimeryzacji (jonożele).



Rys. 34. Schemat syntezy jonożeli metodą fotopolimeryzacji tiol – en.

Wpływ budowy monomerów będących prekursorami matrycy tiol – en na syntezę i właściwości jonozeli

Publikacje:

D1: The Influence of Monomer Structure on the Properties of Ionogels Obtained by
Thiol – Ene Photopolymerization

D2: Optimization of Ionogel Polymer Electrolytes Composition for their Best
Performance in Electric Double Layer Capacitor

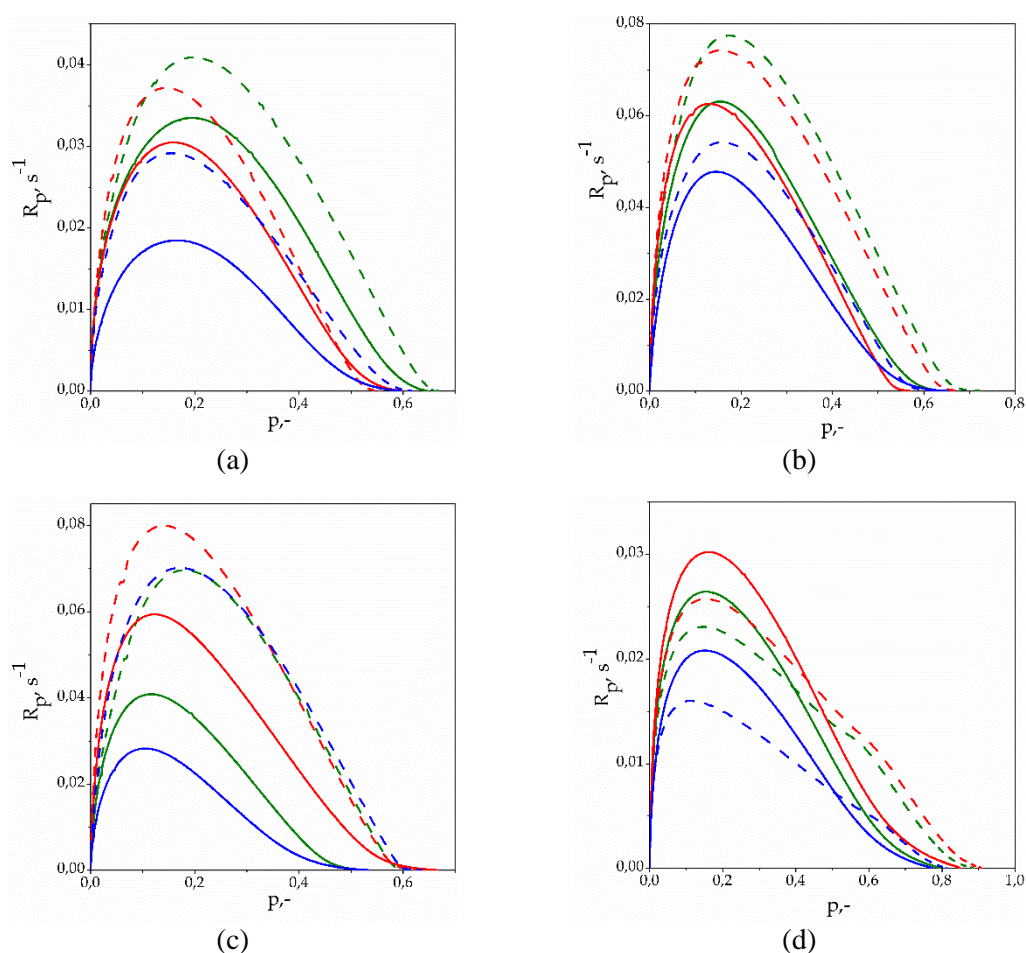
W publikacjach **D-1** oraz **D-2** skupiono się na scharakteryzowaniu wpływu budowy jednego z komponentów jonożelu, tj. matrycy polimerowej, na właściwości mechaniczne oraz przewodzące materiałów. Zbadano wpływ budowy monomerów będących prekursorami matrycy tiol – en, jak również zmodyfikowano układ dodatkami akrylanów i wyznaczono optymalny skład matrycy z zastosowaniem metody użyteczności odpowiedzi (*ang. desirability function*). Budowa monomerów wpływa w znaczący sposób na właściwości otrzymanych polimerów, dlatego wybór związków o odpowiedniej strukturze (np. aromatycznej, cyklicznej, alifatycznej, z grupami funkcyjnymi), czy funkcyjności jest kluczowy dla otrzymania jonożeli o pożądanym właściwościach zarówno mechanicznych jak i przewodzących. Dodatkowo, oddziaływania między matrycą polimerową a IL będą wpływały na kompatybilność układu polimer-IL lub jej brak (utrata homogeniczności), który będzie się objawiał widoczną separacją faz. Występowanie separacji faz w jonożelach wiąże się, jak wspomniano we wprowadzeniu teoretycznym, z lepszymi właściwościami przewodzącymi tych materiałów w porównaniu z materiałami bez separacji faz. Kierując się doniesieniami literaturowymi, jak również wcześniejszymi pracami prowadzonymi w Zakładzie Polimerów, do badań wytypowano monomery, które powinny zapewnić wystąpienie separacji faz pomiędzy składnikami jonożelu, i jednocześnie występowanie odpowiednich oddziaływań, zapobiegających wyciekowi IL z jego struktury.

W pracy **D-1** jako prekursor matrycy tiol – en wybrano trzy wielofunkcyjne tiole tj. jeden trójfunkcyjny TMPTP oraz dwa czterofunkcyjne, zarówno pierwszorzędowy PETMP, jak i drugorzędowy PETMB. Jako alkeny zastosowano związki allilowe o różnej budowie: alifatyczny GBDA, aromatyczny DAP, triazynę TAT oraz izomer triazyny TATT. Jako IL zastosowano powszechnie stosowany w elektrochemii [EMIm][NTf₂] w ilości 70% mas. Struktury użytych monomerów przedstawiono na Rys. 7 oraz Rys. 6.

Na oddziaływania pomiędzy składnikami mieszaniny, przebieg polimeryzacji tiol – en oraz oddziaływania pomiędzy matrycą polimerową a IL w jonożelach wpływ ma polarność zastosowanego rozpuszczalnika, którą można określić za pomocą parametrów solwatochromowych Kamleta-Tafta (α , β oraz π^*). W literaturze dostępne są wartości liczbowe tych parametrów dla rozpuszczalników niejonowych oraz popularnych ILs, jednakże zależą one od rodzaju stosowanych barwników solwatochromowych. Stąd dane dostępne w literaturze różnią się między sobą, i zebranie oraz porównanie wyników

polarności rozpuszczalników niejonowych oraz ILs o różnej budowie może być trudne. Dlatego w ramach niniejszej pracy, na podstawie doniesień literaturowych ^{191,276–278}, opracowano metodykę wyznaczenia parametrów Kamleta-Tafta.

Polimeryzacja z udziałem PETMB przebiega z mniejszą szybkością niż w przypadku reakcji z tiolami pierwszorzędowymi, przy czym maksymalne szybkości polimeryzacji dla TMPTP i PETMP są podobne (Rys. 35). Dodatek IL przyspiesza polimeryzację tiol – en układów zawierających wszystkie trzy rodzaje rozpatrywanych tioli oraz sieciujących alkenów GBDA, TATT i TAT. Obserwowane przyspieszenie reakcji polimeryzacji w IL, związane jest z wpływem IL na stabilizację stanu przejściowego podczas etapu przeniesienia łańcucha ².

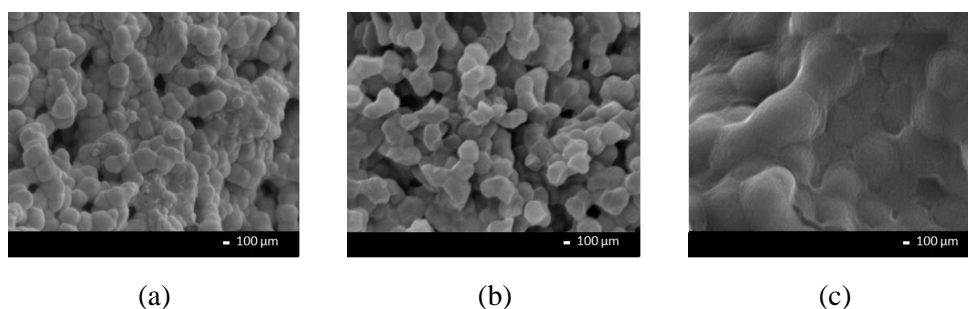


Rys. 35. Zależność szybkości polimeryzacji, R_p od: konwersji, p dla układów: (a) GBDA-tiol, (b) TAT-tiol (c) TATT-tiol oraz (d) DAP-tiol; dla polimeryzacji prowadzonej w masie (linie ciągłe) i w 70% mas. $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ (linie przerywane). Zastosowane tiole TMPTP (linia zielona) PETMP (linia czerwona), PETMB (linia niebieska).

W przypadku liniowego monomeru DAP, którego polimeryzacja przebiega zarówno jako dyspersyjna jak i rozpuszczalnikowa, obserwuje się spowolnienie szybkości polimeryzacji. Ponadto na krzywych kinetycznych, szczególnie z TMPTP i PETMP widoczne jest dodatkowe przyspieszenie pod koniec reakcji, które związane jest z większym udziałem polimeryzacji dyspersyjnej. Dodatkowo konwersja grup funkcyjnych z monomerem DAP jest znacznie wyższa niż w przypadku enów sieciujących, ze względu na mniejszą gęstość tworzącej się sieci polimerowej.

W wyniku polimeryzacji otrzymano jonozele z separacją faz (+++) oraz charakteryzujące się zróżnicowaną wytrzymałością mechaniczną, tj. zarówno kruche, łamliwe, jak i elastyczne, na co istotny wpływ ma struktura monomerów z wiązaniem nienasyconym. Może się to wiązać z jednej strony z różną gęstością sieciowania polimeru jak i różną budową łączników pomiędzy węzłami sieci, a z drugiej strukturą utworzonej matrycy, mającej postać połączonych mikrosfer, tworzących się w wyniku polimeryzacji dyspersyjnej (potwierdzonej na zdjęciach SEM, Rys. 36). Materiały powstałe przy udziale aromatycznego, dwufunkcyjnego monomeru DAP mają najslabszą odporność na przebicie. Można to powiązać zarówno z morfologią, w której obserwowane są mikrosfery osadzone w ciągłej matrycy polimerowej, jak również mniejszą gęstością usieciowania tego polimeru. Z drugiej strony, ze względu na obecność ciągłej masy polimeru, elastyczność tych materiałów jest wysoka. Pozostałe jonozele mają bardzo podobną strukturę połączonych mikrosfer, ale dokładniejsza analiza pokazuje różnice w ich wielkości oraz sposobie łączenia, co wpływa na odporność mechaniczną. Jonozeł z matrycą o strukturze słabo związanych mikrosfer jest kruchy i pęka przy próbie zwijania (PETMB + TATT), natomiast jonozeł o matrycy utworzonej przez mikrosfery, które łączą znaczną powierzchnia ma większą odporność mechaniczną (PETMB + TAT). Dodatkowo obecność sztywnego rdzenia w strukturze enów (TAT, TATT) przyczynia się do otrzymania materiałów o nieco lepszej wytrzymałości mechanicznej. Należy zauważyć, że mikrosfery większości matryc polimerowych jonozeleli mają średnicę w zakresie 130 – 430 nm. Natomiast w przypadku jonozeleli otrzymanych z wykorzystaniem enu DAP widoczna jest matryca w postaci ciągłej masy ze słabo zaznaczonymi mikrosferami o średnicy w zakresie 650 – 750 nm. Wiąże się to z jednej strony z większą kompatybilnością ośrodka polimeryzującego z IL, ponieważ DAP nie ma właściwie zdolności protono-donorowych (bardzo niska wartość parametru α

Kamleta-Tafta) i dlatego nie konkuruje z IL, która w związku z tym może silniej oddziaływać z grupami karbonylowymi polimeru prowadząc do skoagulowanej matrycy. Z drugiej strony monomer DAP ma najniższą funkcyjność ze wszystkich użytych monomerów, więc zarodkowanie podczas polimeryzacji z tym monomerem rozpoczyna się przy wyższej konwersji, dzięki czemu powstaje mniej mikrosfer, ale rosną one do większych rozmiarów. W przypadku tioli pewne różnice są widoczne dla drugorzędowego tiolu PETMB, co może wynikać z utrudnionej rotacji wiązań tio-eterowych (–S–), ze względu na obecność dodatkowej grupy α -metylowej PETMB.



Rys. 36. Obrazy SEM otrzymanych matryc polimerowych jonożeli z enem: (a) TAT, (b) TATT, oraz (c) DAP z tiolem PETMP.

Dzięki uzyskaniu jonożeli o strukturze porowatej i odpowiednich oddziaływaniach międzycząsteczkowych, które zapewniają separację faz i jednocześnie brak wycieku elektrolitu, otrzymano jonożele o dobrych właściwościach przewodzących, tj. o przewodnictwie jonowym w zakresie $3,5 - 5,1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, spełniające podstawowe założenie GPE, czyli $\sigma > 1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Na różnice w przewodnictwie wpływ mają w większym stopniu oddziaływania pomiędzy składnikami jonożelu.

W pracy **D-2** skupiono się na otrzymaniu jonożelu zawierającego 70% mas. [EMIm][NTf₂] charakteryzującego się wysoką odpornością mechaniczną na uszkodzenia, i równocześnie odpowiednią elastycznością, pozwalającą na zmniejszenie grubości jonożelu przy zachowaniu stabilności wymiarowej, oraz wysokiego przewodnictwa jonowego. W celu poprawy właściwości mechanicznych jonożelu z matrycą poli(TATT + PETMP) zdecydowano się na wprowadzenie do kompozycji oligomeru akrylowego, tj. alifatycznego diakrylanu uretanu (AUDA), oraz trójfunkcyjnego akrylanu, tj. triakrylanu trimetylopropanu (TMPTA). W pracy zastosowano metodę planowania eksperymentu (DOE) do ustalenia składów kompozycji fotoutwardzalnej, przy czym ustalono graniczne zawartości monomeru PETMP oraz

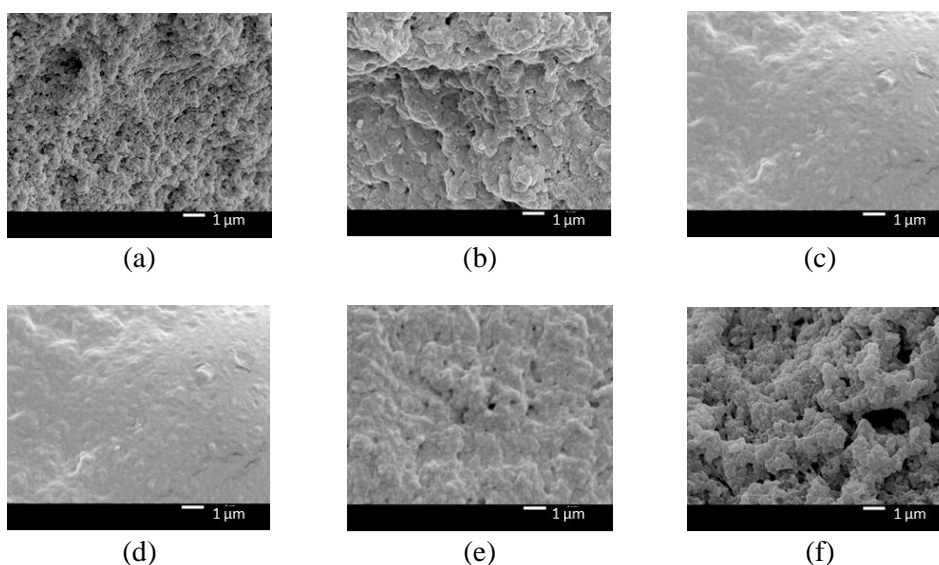
AUDA. Maksymalna zawartość monomeru PETMP wynosiła 50% mas. w odniesieniu do całkowitej masy monomerów w mieszaninie, co wynika z faktu, że ten monomer nie ulega homopolimeryzacji, a jego znaczny nadmiar uniemożliwia polimeryzację. W przypadku oligomeru AUDA jego minimalna zawartość w kompozycji wynosiła 20% mas. w przeliczeniu na masę monomerów. Ze względu na zastosowane monomery zachodzi równocześnie polimeryzacja zgodnie z mechanizmem stopniowym jak i łańcuchowym. Należy zauważyć, że monomery akrylowe, mają mniejszą funkcyjność w reakcji stopniowego wzrostu niż w mechanizmie polimeryzacji ze wzrostem łańcuchowym, co wpłynie na strukturę sieci polimerowej ¹¹⁵. Stosowany oligomer AUDA, z dwiema grupami akrylowymi w jednej cząsteczce, jest monomerem sieciującym w przypadku homopolimeryzacji, oraz dwufunkcyjnym w reakcji z tiolem. Większa gęstość sieciowania, mniejsze odległości węzłów sieci w przypadku homopolimeryzacji powinny wpłynąć na poprawę właściwości mechanicznych syntetyzowanych jonożeli, co w przypadku polimerów tiol – en zaobserwowano w pracy Scotta Kasprzaka i współpracowników ²⁷⁹.

Ponieważ w polimeryzacji tiol – en ważne jest zachowanie równomolowego stosunku reaktywnych grup funkcyjnych, a w badaniach stosowano homopolimeryzujący akrylan, zastosowano odpowiednio mniejszą zawartość tiolu. Niektóre z badanych układów zawierały nadmiar grup funkcyjnych, które nie brały udziału w reakcji polimeryzacji, co wpłynęło na konwersję, oraz właściwości jonożeli. Pomogło to jednak znaleźć skład kompozycji o optymalnej zawartości wytypowanych do badań monomerów. Polimeryzacja kompozycji fotoutwardzalnych o składach wyznaczonych na podstawie planowania eksperymentu pozwoliła otrzymać jonożele zarówno przezroczyste, jak i z separacją faz (Rys. 37), o zróżnicowanych właściwościach mechanicznych od elastycznych do sztywnych. Zdjęcia SEM (Rys. 38) potwierdziły, że w zależności od składu kompozycji reakcja przebiega zgodnie z mechanizmem polimeryzacji homo – lub heterogenicznej. W przypadku jonożeli o strukturze matrycy polimerowej w formie połączonych ze sobą mikrosfer, wraz ze wzrostem zawartości tiolu w badanych kompozycjach wzrasta stopień koagulacji. Może to być związane z małym stopniem konwersji tiolu, a co za tym idzie mniejszą gęstością usieciowania matrycy polimerowej, co przejawia się również niższą temperaturą zeszklenia jonożeli. Wraz ze wzrostem stężenia tiolu zwiększa się również rozmiar mikrosfer, co wpływa na rosnący stopień

separacji faz polimer-IL, i wszystkie jonożele zawierające 50% mas. PETMP w stosunku do masy monomerów, po polimeryzacji były białe (+++).



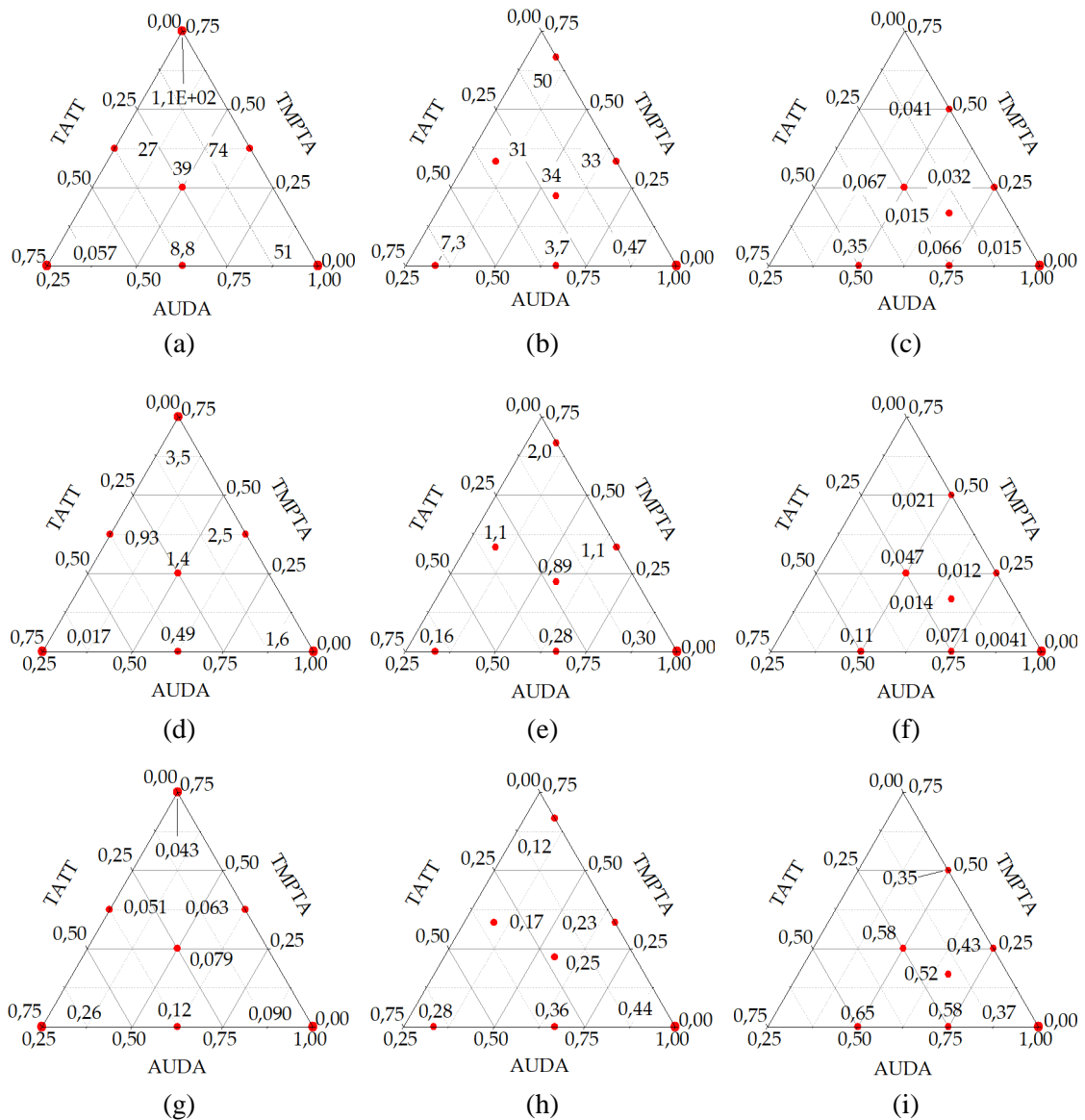
Rys. 37. Zdjęcia jonożeli obrazujące różny stopień separacji faz.



Rys. 38. Obrazy SEM jonożeli o różnej zawartości monomerów w matrycy: (a) 100% AUDA, (b) 50% AUDA + 50% PETMP, (c) 50% AUDA + 25% TMPTA + 25% TATT, (d) 37,5% AUDA + 12,5% TMPTA + 50% PETMP, (e) 25 % AUDA + 12,5% TMPTA + 12,5% TATT + 50% PETMP, (f) 50% AUDA + 25% TMPTA + 25% PETMP.

W przypadku zastosowania w kompozycji tiolu w nadmiarze w stosunku do enów, grupy funkcyjne nieprzereagowują, i wpływają na plastyfikację układu, zwiększając elastyczność i pogarszając wytrzymałość mechaniczną jonożeli (Rys. 39). Podobnie w przypadku zastosowania dużych stężeń enu TATT, ulegającego homopolimeryzacji w niewielkim stopniu, obserwuje się pogorszenie właściwości mechanicznych jonożeli, ze względu na spadek konwersji wiązań C=C. Natomiast metakrylany ze względu na udział w obu typach reakcji, reagują do dużych stopni konwersji i zwiększają gęstość sieciowania. Monomer TMPTA ma trzy grupy funkcyjne i jest monomerem o małej masie cząsteczkowej, a miejsca rozgałęziające są blisko siebie, podczas gdy AUDA jest oligomerem zawierającym dwie grupy akrylowe, a miejsca rozgałęziające są od siebie odległe. W związku z tym stosując oligomer AUDA uzyskuje się wyższe stopnie

konwersji, i jonozele o mniejszej sztywności i nieco większej elastyczności niż w przypadku zastosowania TMPTA.

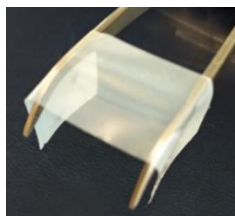


Rys. 39. Trójskładnikowe wykresy właściwości mechanicznych jonożeli (a), (b), (c) modułu Younga, E_{mod} (MPa), (d), (e), (f) wytrzymałości na zerwanie σ_{max} (MPa), (g), (h), (i) wydłużenia maksymalnego ϵ_{max} , dla (a), (d), (g) kompozycji bez dodatku PETMP oraz (b), (e), (h) zawierających 25% mas. PETMP i (c), (f), (i) 50% mas. PETMP w stosunku do całkowitej masy monomerów.

Przewodnictwo jonowe otrzymanych jonożeli mieści się w zakresie od $1,4 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ do $4,8 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($\sigma > 1 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$), i wiąże się z stopniem separacji faz polimer-IL zależnej od składu matrycy polimerowej. Parametr ten znacznie wzrasta wraz ze wzrostem zawartości tiolu w kompozycji, który wpływa znacząco na separację faz i jonozele z 50% mas. zawartością tego monomeru, charakteryzujące się najsilniejszym stopniem

separacji faz, wykazują najwyższe przewodnictwo. Natomiast wzrost zawartości TMPTA w matrycy polimerowej powoduje spadek przewodnictwa jonowego, co wynika z większej kompatybilności pomiędzy składnikami jonożelu, gdyż próbki z największą zawartością TMPTA (75% mas.) i bez udziału tiolu są całkowicie przezroczyste.

Synteza jonożeli pozwoliła na wytypowanie, dzięki zastosowaniu optymalizacji zgodnie z procedurą opisaną w pracy **D-2**, składu kompozycji charakteryzującej się optymalnymi właściwościami: mechanicznymi, przewodzącymi i brakiem wycieku elektrolitu. Kompozycja ta zawiera 59% mas. AUDA, 18% mas. TMPTA, oraz 23% mas. PETMP w przeliczeniu na masę monomerów. Należy zauważyć, że skład ten nie zawiera monomeru TATT, co związane jest z znacznym pogorszeniem wytrzymałości mechanicznej jonożeli wraz ze wzrostem jego zawartości. Jonożel o optymalnych właściwościach charakteryzuje się względnym przewodnictwem jonowym wynoszącym ok. 34% ($\sigma = 3,1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$), naprężeniem σ_{maks} wynoszącym ok. 1 MPa i odkształceniem $\varepsilon_{maks} = 27\%$, jak również brakiem wycieku elektrolitu. Dodatkowo odpowiednia wytrzymałość mechaniczna GPE pozwoliła wytworzyć materiał o małej grubości (60 μm), przy jednoczesnym zachowaniu bardzo wysokiej stabilności wymiarowej struktury (Rys. 40), co wpłynęło pozytywnie na pracę kondensatora EDLC.



Rys. 40. Zdjęcie jonożelu o grubość 60 μm oraz optymalnych właściwościach mechanicznych i przewodzących.

Do badań wykorzystano trzy typy separatorów: dwa o optymalnym składzie i różnej grubości, tj. 210 μm i 60 μm , oraz standardowy separator z włókna szklanego GF/A o grubości 260 μm . Najlepszymi właściwościami charakteryzował się kondensator z jonożelem o grubości 60 μm . Uzyskane wyniki potwierdzają jak ważne jest otrzymanie jonożelu łączącego wysokie przewodnictwo jonowe i dobrą wytrzymałość mechaniczną z odpowiednimi oddziaływaniami międzycząsteczkowymi pomiędzy składnikami jonożelu. Dzięki temu można otrzymać jonożel o lepszych właściwościach niż opisywane w literaturze.

Wpływ budowy cieczy jonowych na syntezę i właściwości jonożeli

Publikacje:

D3: Ionogels Obtained by Thiol-Ene Photopolymerization – Physicochemical Characterization and Application in Electrochemical Capacitors

D4: Thiol – ene ionogels based on polymerizable imidazolium ionic liquids

Badania uzupełniające - niepublikowane:

Wpływ budowy kationu IL na przebieg polimeryzacji tiol – en i właściwości jonożeli

Właściwości jonożelu są wypadkową właściwości matrycy polimerowej oraz zastosowanej IL. Ciecz jonowa może w większym lub w mniejszym stopniu oddziaływać z matrycą polimerową w zależności od zdolności protono-akceptorowych oraz protono-donorowych. Słabe oddziaływania matrycy polimerowej z IL mogą skutkować brakiem stabilizacji i wyciekami IL z jonożelu. Silne oddziaływania mogą natomiast utrudniać dyfuzję jonów IL i wpływać na zmniejszenie przewodnictwa jonowego jonożelu. Dlatego ważne jest osiągnięcie optymalnych oddziaływań między składnikami jonożelu, co pozwoli na immobilizację IL w matrycy polimerowej przy jednoczesnym zachowaniu jej dobrego przewodnictwa jonowego. Ponadto dodatek IL istotnie wpływa na kinetykę polimeryzacji, w konsekwencji wpływając na właściwości otrzymanych materiałów. W pracach **D-3 – D-4** analizowano wpływ budowy IL, tj. zarówno budowy kationu jak i anionu, na właściwości otrzymanych materiałów. Dodatkowo w celu zwiększenia kompatybilności między składnikami jonożelu zsyntetyzowano nowe monomeryczne ciecze jonowe (MIL), posiadające w strukturze wiązania podwójne C=C zdolne do reakcji polimeryzacji. W wyniku polimeryzacji kation IL wbudowuje się kowalencyjnie w strukturę matrycy polimerowej, a anion MIL pozostaje wolny. Wpływa to na poprawę oddziaływań między IL (dodatkowo wprowadzoną do jonożelu) a matrycą polimerową, dzięki czemu poprawie ulega kompatybilność układu.

W pracy **D3** badano powszechnie stosowane w elektrochemii, komercyjnie dostępne imidazoliowe IL: [EMIm][NTf₂], [BMIm][NTf₂], [EMIm][OTf] oraz [BMIm][OTf]. Jako prekursor matrycy zastosowano badane w pracy **D-1** trójfunkcyjny tiol TMPTP oraz trójfunkcyjny en TATT, ze względu na dobre właściwości mechanicznie otrzymywanych jonożeli o homogenicznej sieci polimerowej. W wyniku polimeryzacji otrzymano elastyczne i wytrzymałe mechanicznie materiały z silną separacją faz (+++), które można skręcać lub zwijać bez uszkodzenia struktury. Maksymalna siła (F_{maks}) potrzebna do przebicia próbki maleje ze wzrostem zawartości IL w jonożelu, wynosząc 2,1 – 2,7 N lub 0,6 – 1,1 N, odpowiednio dla jonożeli zawierających 50% mas. IL i 70% mas. IL. Ponadto przyjmuje nieco wyższe wartości dla jonożeli zawierających ILs z anionem [NTf₂]⁻, co wynika prawdopodobnie ze struktury matrycy polimerowej, która ma postać połączonych mikrosfer o większej powierzchni łącznia. Takie połączenie może powodować większą sztywność materiału i skutkować większą wytrzymałością na przebicie. Stopień koagulacji polimeru podczas polimeryzacji dyspersyjnej jest związany

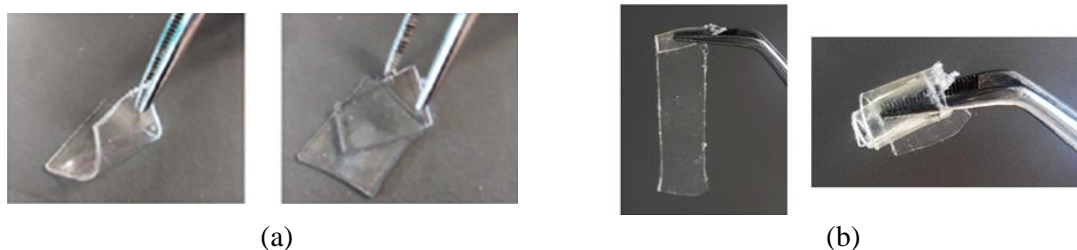
między innymi z oddziaływaniem IL z powstającym w wyniku reakcji polimerem. IL oddziałuje z matrycą polimerową głównie przez wiązanie C2-H kationu imidazoliowego. ILs z anionem [NTf₂]⁻ mają większe zdolności protono-donorowe, dlatego mogą silniej oddziaływać z polimerem niż ciecze jonowe z anionem [OTf]⁻ (co również obserwuje się na widmach FTIR, w postaci silniejszych przesunięć pasma absorpcji grupy C2-H pierścienia imidazoliowego). Prowadzi to do silniejszej koagulacji mikrosfer polimeru podczas polimeryzacji dyspersyjnej. Sposób łączenia mikrosfer w matrycy polimerowej wpływa również na elastyczność jonożeli. Im mniejszy obszar łączenia sfer polimerowych, tym mniejsza jest sztywność jonożeli, co może prowadzić do bardziej elastycznego materiału.

Otrzymane jonożele spełniają warunek $\sigma > 1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, a ich przewodnictwo jonowe mieści się w zakresie 1,0 – 4,7 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, i związane jest z przewodnictwem czystych ILs. Wyznacznie przewodnictwa względnego jonożeli, wykazało, że pomimo wyższego przewodnictwa jonowego jonożeli zawierających IL z anionem [NTf₂]⁻, ich przewodnictwo w stosunku do czystej IL jest mniejsze niż w przypadku cieczy z anionem [OTf]⁻. To zachowanie może być związane z silniejszymi oddziaływaniami pomiędzy kationem IL (ze względu na słabsze oddziaływania kation-anion) a matrycą polimerową i ich wpływem na strukturę matrycy jonożelu.

Jonożele zawierające 70% mas. badanych ILs zastosowano również jako GPE w kondensatorach elektrochemicznych. Otrzymane zależności wskazują, że badane jonożele można zastosować w kondensatorach elektrochemicznych, przy czym lepsze wyniki parametrów elektrochemicznych uzyskano dla ECC z GPE zawierającymi ILs z kationem [EMIm]⁺, co jest związane z wyższym przewodnictwem czystych ILs, i tym samym otrzymanych jonożeli.

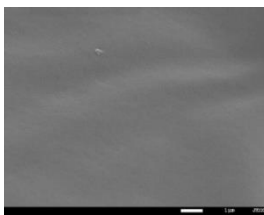
W kolejnym etapie badań (publikacja **D-4**) do syntezy jonożeli zastosowano MIL zawierające reaktywne grupy funkcyjne zdolne do polimeryzacji (winyłowe, allilowe), a jednocześnie będące źródłem jonów. Daje to możliwość stworzenia nowoczesnego materiału polimerowego o znacznie poprawionych właściwościach mechanicznych, a dodatkowo zapewnia lepszą kompatybilność pomiędzy matrycą polimerową a IL. Przeprowadzono syntezę bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowych ILs różniących się: (i) rodzajem grupy reaktywnej: winyłową (diwinylo-MIL) oraz allilową (diallilo-MIL); (ii) długością łańcucha węglowodorowego w łączniku pomiędzy dwoma pierścieniami

trimetakrylanu trimetylolopropanu (TMPTM). Modyfikacja ta pozwoliła otrzymać jonożele o dużej elastyczności, i polepszonych właściwościach mechanicznych. Otrzymane materiały można zwijać bez uszkodzenia struktury (Rys. 42b), a ich właściwości różnią się w zależności od struktury zastosowanej do syntezy MIL.



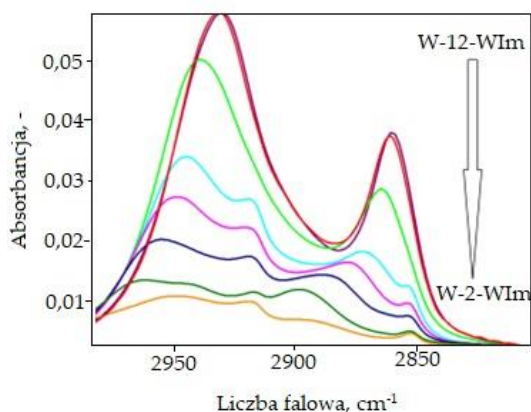
Rys. 42. Zdjęcia jonożeli (a) bez dodatku DAPU oraz (b) zmodyfikowanego dodatkiem DAPU.

Wszystkie otrzymane jonożele charakteryzowały się brakiem wycieku IL w 25°C, jak również w podwyższonej temperaturze 80°C. Dodatkowo charakteryzowały się bardzo dobrą kompatybilnością między IL a matrycą polimerową (Rys. 43), co związane jest z obecnością wbudowanego kationu MIL w jej strukturę.



Rys. 43. Zdjęcie matrycy polimerowej zawierającej W-8-WIm wykonane metodą SEM.

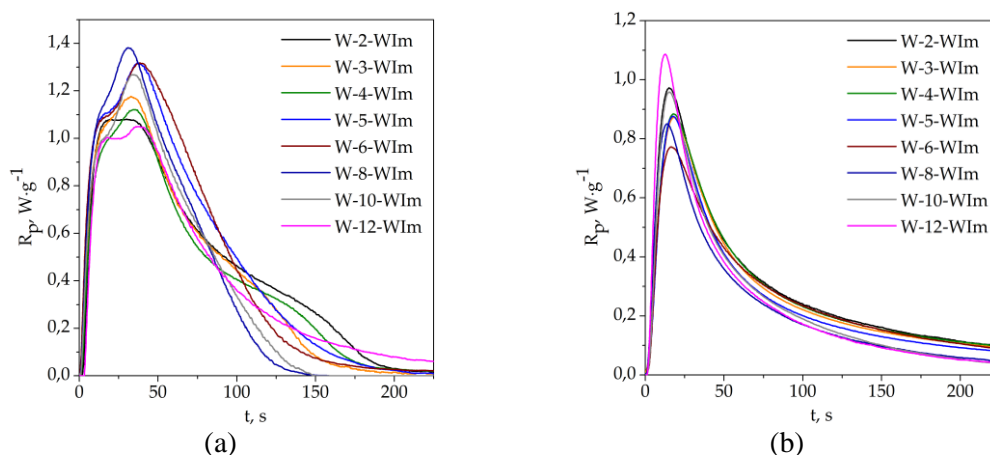
W serii diwinylo-MIL hydrofobowy charakter łańcucha węglowodorowego w łączniku łączącym dwa pierścienie imidazoliowe odpowiada za mikrofazowy rozdział na domeny niepolarne – powstające w wyniku agregacji łańcuchów alkilowych na skutek tworzących się między nimi oddziaływań van der Waalsa²⁸⁰, oraz polarne – składające się z pierścienia kationu imidazoliowego wraz z anionami [NTf₂], co potwierdzono na widmach IR. Wydłużenie łańcucha węglowodorowego w łączniku powoduje przesunięcie pasm drgań rozciągających wiązania CH, występujących w zakresie liczb falowych 2800–3000 cm⁻¹, w kierunku niższych liczb falowych, i ich absorbancja wzrasta wraz z długością łańcucha węglowodorowego (Rys. 44). Ta mikroagregacja wpływa zarówno na kinetykę procesu polimeryzacji, jak i właściwości jonożeli: mechaniczne i przewodzące.



Rys. 44. Widma FTIR syntezowanych diwinylo-MIL o różnej długości łańcucha alkilowego łączącego dwa kationy imidazoliowe, od 2 do 12 at. C w łączniku, w zakresie drgań wiązania CH łańcucha alkilowego pierścienia imidazoliowego.

W polimeryzacji w masie R_p^{maks} maleje wraz ze wzrostem długości łańcucha węglowodorowego łącznika od dwóch do sześciu grup metylenowych (w ILs rośnie do ośmiu grup metylenowych), po czym rośnie (w ILs maleje) wraz z dalszym wzrostem długości łańcucha węglowodorowego (Rys. 45). Z jednej strony może to wynikać ze spadku stężenia wiązań SH w kompozycji reakcyjnej. Z drugiej strony, w przypadku MIL z krótszym łańcuchem węglowodorowym, pierścienie imidazoliowe oddalają się od siebie, ale przy dalszym wzroście łańcucha węglowodorowego łącznika następuje zmiana i pierścienie imidazoliowe ponownie zbliżają się do siebie w wyniku mikroagregacji łańcuchów węglowodorowych. Tym samym części polarne monomerów są bliżej siebie, co może wpływać na wzrost szybkości polimeryzacji. Dzięki temu anion MIL, biorący udział w stabilizacji stanu przejściowego w reakcji tiol – en, ma łatwiejszy dostęp do grup funkcyjnych monomerów biorących udział w reakcji. W przypadku polimeryzacji w polarnej IL taka mikroagregacja i tworzenie domen hydrofobowych w układzie poprzez zbliżanie do siebie łańcuchów węglowodorowych w łączniku może być mniej korzystne dla reakcji polimeryzacji tiol – en. Dodatkowo wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w łączniku węglowodorowym diwinylo-MIL, wzrasta sztywność jonożeli (rośnie moduł Younga, spada wydłużenie przy zerwaniu), co jak wskazują badania frakcji żelowej, jak również teoretycznej gęstości sieciowania wyznaczonej na podstawie zawartości monomerów sieciujących w jonożelach ²⁸¹ oraz teoretycznej gęstości sieciowania na podstawie modułu Younga ²⁸², jest związane z dodatkowymi czynnikami, takimi jak fizyczne sieciowanie jonożelu w wyniku mikroagregacji domen węglowodorowych i polarnych.

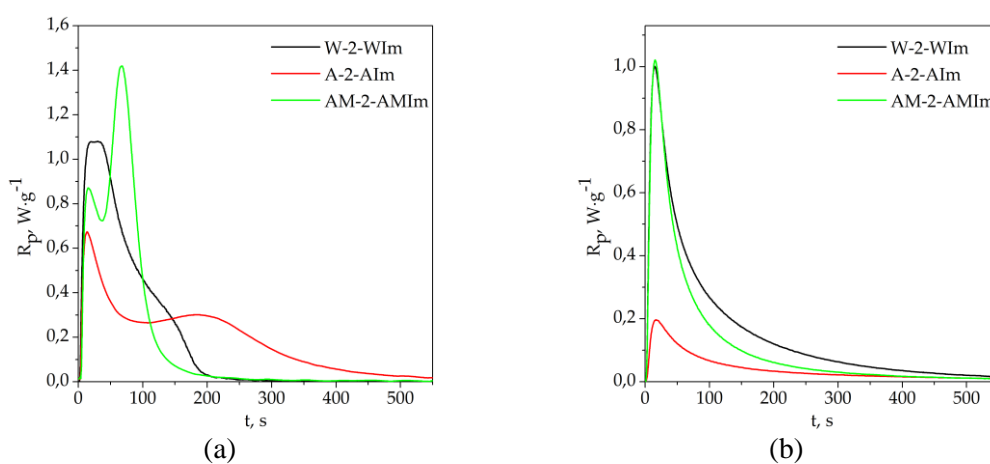
Długość łańcucha węglowodorowego w szeregu diwinylo-MIL wpływa również na przewodnictwo jonowe badanych materiałów, przy czym obserwuje się spadek wartości z ok. $2,3 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ do ok. $1,5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego pomiędzy pierścieniami imidazoliowymi. Początkowy spadek przewodnictwa, stabilizuje się na poziomie ok. $1,5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ dla MIL z dłuższym łańcuchem.



Rys. 45. Krzywe kinetyczne fotopolimeryzacji kompozycji zawierających diwinylo-MIL (a) w obecności 70% mas. cieczy jonowej, (b) w masie.

Drugim kierunkiem badań było określenie wpływu grupy reaktywnej MIL jak i obecności grupy metylowej w pozycji C2 pierścienia imidazoliowego na kinetykę polimeryzacji i właściwości jonozeli. Zmiana reaktywnej grupy MIL z winylowej (W-2-WIm) na allilową (A-2-Im) powoduje spadek szybkości polimeryzacji (Rys. 46a), co może być związane z mniejszą gęstością elektronową wiązania podwójnego C=C monomeru allilowego. Dodatkowo obecność grupy CH_3 w pozycji C2 pierścienia imidazoliowego (AM-2-AMIm), która znacząco osłabia oddziaływania przez wiązanie wodorowe w tym monomerze, powoduje zwiększenie szybkości polimeryzacji, zwłaszcza poprzez przyspieszenie drugiego etapu reakcji, w którym zachodzi większy udział polimeryzacji tiol – en. Ponieważ $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ wpływa na kinetykę reakcji zbadano również kinetykę polimeryzacji bez obecności rozpuszczalnika (Rys. 46b). Polimeryzacja kompozycji z A-2-AIm zachodzi około 5 razy wolniej niż z W-2-WIm. Natomiast polimeryzacja z AM-2-AMIm zachodzi prawie z taką samą szybkością jak polimeryzacja kompozycji z W-2-WIm. Wyniki te sugerują, że brak możliwości tworzenia wiązań wodorowych między wodorem w pozycji C2 pierścienia imidazoliowego a grupami funkcyjnymi monomerów prowadzi do szybszej polimeryzacji. Nie ma konkurencji grupy SH i kationu imidazoliowego o oddziaływania

z grupami funkcyjnymi monomerów, np. grupami karbonylowymi. W przypadku AM-2-AMIm obecność grupy metylowej w pierścieniu imidazoliowym zapobiega wzajemnym oddziaływaniom poprzez wiązania wodorowe. Ale w przypadku diwinylo-MIL wydaje się, że wynika to z osłabienia wiązania między wodorem a atomem węgla w pozycji C2 ze względu na obecność podstawnika winylowego w pozycji N3 pierścienia imidazoliowego. Rozmycie ładunku zachodzi między atomami pierścienia imidazoliowego C2–N3 i jego winylowego podstawnika C=C. Natomiast z monomerem A-2-AIm, gdy wodór w pozycji C2 w pierścieniu imidazoliowym jest zdolny do tworzenia wiązań wodorowych z monomerami, polimeryzacja przebiega znacznie wolniej.

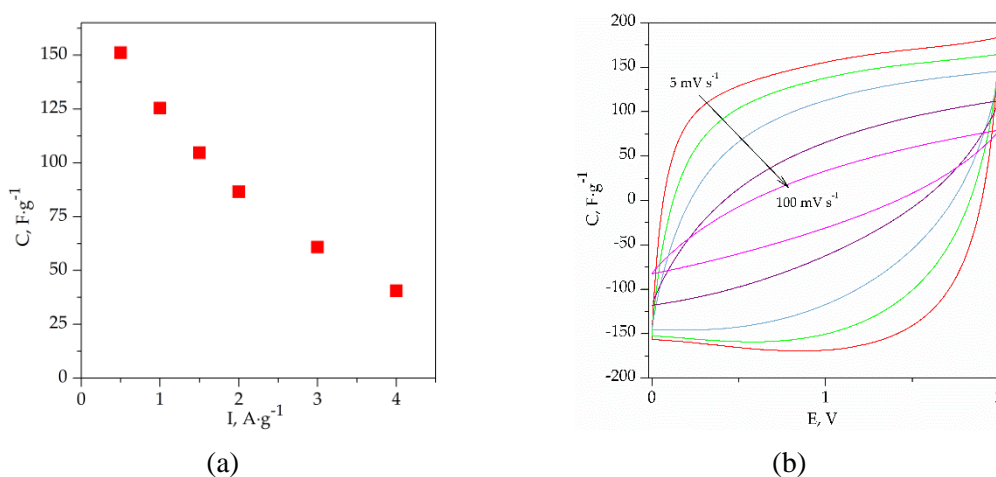


Rys. 46. Krzywe kinetyczne polimeryzacji kompozycji fotoutwardzalnych zawierających MIL o różnej budowie dla reakcji prowadzonej (a) w cieczy jonowej, (b) w masie.

Wpływ budowy MIL ujawnia się również w przypadku badań mechanicznych, ale nie w przypadku badań przewodnictwa jonożeli. Moduł Younga rośnie w szeregu $AM-2-AMIm < W-2-WIm < A-2-AIm$, natomiast zmniejsza się odkształcenie przy zerwaniu. Brak oddziaływań wodorowych C2–H w pierścieniu imidazoliowym w AM-2-AMIm w przeciwieństwie do A-2-AIm skutkuje mniejszą wytrzymałością i większym odkształceniem przy zerwaniu badanych jonożeli. Ponadto dłuższy łańcuch między kationem imidazoliowym a wiązaniami –S– w matrycy polimerowej z diallilo-MIL powoduje większą wytrzymałość i mniejsze odkształcenie przy zerwaniu niż w matrycy z diwinylo-MIL. Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazują, że właściwości mechaniczne jonożeli z zastosowanymi MIL istotnie zależą od ich budowy.

Zakres temperaturowy stosowania otrzymanych jonożeli jest szeroki i wynosi od -80°C do 250°C , co wiąże się z brakiem krystalizacji IL w badanym zakresie temperatur, tj. od -170°C do 30°C (dzięki wprowadzeniu MIL w ich strukturę), niską wartością T_g jonożeli oraz stabilnością temperaturową jonożeli w zakresie $304^{\circ}\text{C} - 325^{\circ}\text{C}$. Ciecz jonowa wywiera efekt plastyfikujący na polimer i T_g polimeru otrzymanego w masie spada z wartości ok. -25°C do ok. -90°C , niezależnie od budowy MIL. Ponadto na termogramach występuje dodatkowe przejście fazowe, w temperaturze ok. -35°C , które związane jest z porządkowaniem struktury IL rozproszonej w matrycy polimerowej, ponieważ w okolicach tej temperatury obserwuje się zimną krystalizację czystej IL. Może przyczyniać się to do usztywnienia matrycy polimerowej.

W ramach badań dodatkowych, przeprowadzonych w trakcie doktoratu, ale nie zamieszczonych w publikacji **D4**, otrzymano jonożel zawierający 85% mas. IL na bazie W-6-WIm, ze względu na najlepsze właściwości mechaniczne jonożelu zawierającego 70% mas. IL. Otrzymany jonożel zachowuje stabilność wymiarową, IL nie wycieka z jonożelu, i nie krystalizuje w badanym zakresie temperatur. Przewodnictwo jonowe zwiększyło się ponad dwukrotnie do $3,7 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Jest to istotne w przypadku urządzeń pracujących w niskich temperaturach. W przypadku jonożeli opisanych w wcześniejszych pracach zakres temperatury jest ograniczony przez zachodzące przemiany fazowe ILs lub matrycy polimerowej. Jonożel ten zastosowano jako GPE w kondensatorze elektrochemicznym. Otrzymane wyniki zaprezentowano na Rys. 47.



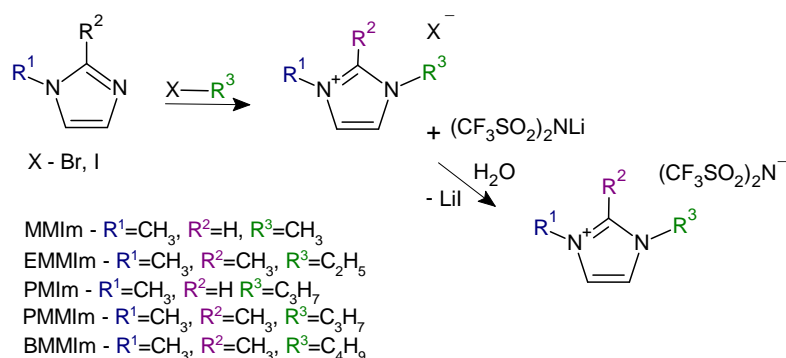
Rys. 47. Wykres (a) pojemności rozładowania EDLC w funkcji natężenia prądu, (b) voltamperogramy EDLC dla różnych szybkości skanowania kondensatorów AC/AC z GPE zawierającym W-6-WIm oraz 85% mas. IL. Pojemność oraz natężenie prądu wyrażona w przeliczeniu na masę AC w jednej elektrodzie.

Porównując wyniki otrzymane dla kondensatora, w którym zastosowano PILs z wynikami dla kondensatora otrzymanymi w publikacji **D-3**, zauważyć można że uzyskane parametry pracy EDLC są bardzo zbliżone do siebie. Wynika to z faktu, że w obu badaniach zastosowano materiał elektrodowy o takim samym składzie jak również z tego, że przewodnictwo jonowe otrzymanych jonożeli w obu przypadkach było zbliżone. W publikacji **D-3** jonożel zawierał 70% IL oraz charakteryzował się znaczną separacją fazową, natomiast w publikacji **D-4** jonożel nie wykazywał separacji fazowej a wysokie przewodnictwo uzyskano poprzez wprowadzenie większej zawartości cieczy jonowej. Wyniki te pokazują, że układ z MILs charakteryzuje się dobrymi parametrami pracy EDLC, porównywalnymi z parametrami jakie otrzymano w publikacji **D-3** a jednocześnie, ze względu na brak krystalizacji możliwe powinno być jego zastosowanie w niższych temperaturach (badania w trakcie realizacji).

**Badania uzupełniające – wykonane w ramach pracy doktorskiej, niewchodzące
w skład publikacji stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej**

W ramach pracy doktorskiej przeprowadzono również badania wpływu budowy kationu zarówno imidazoliowego jak i triazoliowego, na przebieg kinetyki fotopolimeryzacji tiol – en, jak również na właściwości mechaniczne oraz przewodzące jonożeli.

Do badań zastosowano imidazoliowe oraz triazoliowe ILs z podstawnikiem alkilowym o różnej długości łańcucha (zawierającego od jednego do czterech atomów węgla) w pierścieniu, natomiast o tym samym anionie bis(trifluorometylosulfonyl)imidkowym ($[\text{NTf}_2]^-$). Jako monomery zastosowano związki przedstawione w pracy **D-3**, tj. TATT oraz TMPTP. Syntezę imidazoliowych ILs przeprowadzono metodą dwuetapową (Rys. 48)

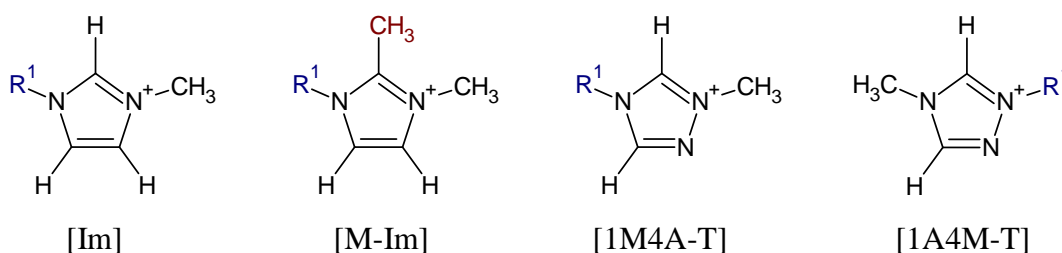


Rys. 48. Schemat syntezy imidazoliowych cieczy jonowych.

W pierwszym etapie w wyniku czwartorzędowania 1-metyloimidazolu lub 1,2-dimetyloimidazolu odpowiednim halogenkiem (bromkiem, jodkiem) alkilu otrzymano halogenek 1-alkilo-3-metyloimidazoliowy lub 1-alkilo-2,3-dimetyloimidazoliowy. W następnym etapie przeprowadzono reakcje wymiany jonowej dla wszystkich zsyntetyzowanych halogenków imidazoliowych, w których anion bromkowy lub jodkowy wymieniono na anion $[\text{NTf}_2]^-$. Otrzymano bis(trifluorometanosulfonyl)imidki imidazoliowych ILs: 1,3-dimetyloimidazoliowy [MIM][NTf_2], 1-etylo-2,3-dimetyloimidazoliowy [EMMIm][NTf_2], 1-metylo-3-propyloimidazoliowy [PMIm][NTf_2], 1,2-dimetylo-3-propyloimidazoliowy [PMMIm][NTf_2], 1-butylo-2,3-dimetyloimidazoliowy [BMMIm][NTf_2]. Ciecze te otrzymano z wydajnością od 78% do 82%. Natomiast syntezę triazoliowych ILs

przeprowadzono zgodnie z procedurą przedstawioną w publikacji **D-6**, i do badań zastosowano: [MMT][NTf₂], [MET][NTf₂], [MPT][NTf₂], [MBT][NTf₂], [EMT][NTf₂], [PMT][NTf₂], [BMT][NTf₂]. Struktury wszystkich otrzymanych związków potwierdzono na widmach węglowego ¹³C NMR oraz protonowego ¹H NMR magnetycznego rezonansu jądrowego.

Do badań obok syntetyzowanych zastosowano również komercyjnie dostępne dwie ILs, tj. [EMIm][NTf₂] oraz [BMIm][NTf₂]. Badane ILs podzielono na cztery serie (Rys. 49): (1) imidazoliowe ciecze jonowe [Im], (2) metylowane imidazoliowe ciecze jonowe [M-Im], które posiadają grupę metylową CH₃ w pozycji C2 pierścienia imidazoliowego, (3) 1-metylo-4-alkilo-triazoliowe ciecze jonowe [1M4A-T] oraz (4) 1-alkilo-4-metylo-triazoliowe ciecze jonowe [1A4M-T]. Zmiany w budowie kationu wpływają na jego gęstość elektronową i oddziaływania z anionem, a zatem i z mieszaniną polimeryzującą.



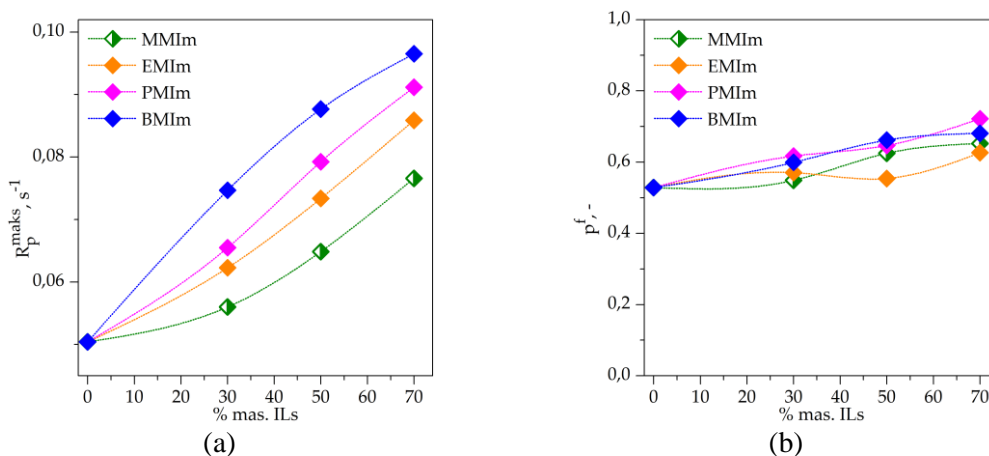
Rys. 49. Budowa kationów cieczy jonowych badanych w pracy.

Ciecze jonowe serii [M-Im] zawierające w pozycji C2 pierścienia imidazoliowego grupę CH₃ mają mniejsze zdolności protono-donorowe (Tabela 1), na co wskazują niższe wartości parametru α , w porównaniu do ILs serii [Im] z kwaśnym protonem w pozycji C2 pierścienia imidazoliowego. Wynika to z podstawienia pozycji C2 pierścienia imidazoliowego kationu grupą metylową w miejsce silnie kwaśnego protonu. Natomiast parametr β , który zależy w głównej mierze od budowy anionu ILs, przyjmuje podobne wartości. Wprowadzenie dodatkowego azotu do pierścienia imidazoliowego powoduje zwiększenie właściwości protono-donorowych triazoliowych ILs, tj. wyższe wartości parametru α , podczas gdy parametr β przyjmuje nieco niższe wartości. Natomiast wydłużenie łańcucha alkilowego podstawnika w kationie imidazoliowym jak i triazoliowym ILs powoduje spadek wartości parametru α , i wzrost wartości parametru β .

Tabela 1. Parametry solwatochromowe Kamleta-Tafta badanych cieczy jonowych.

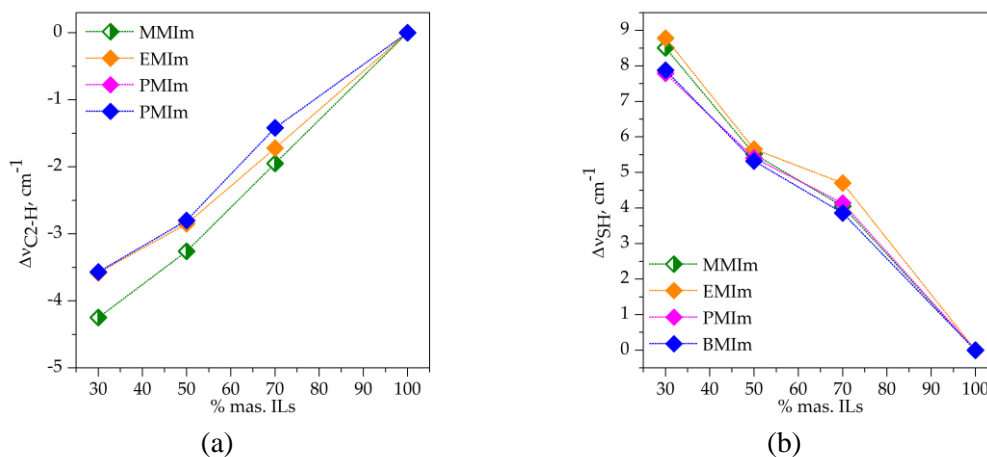
Seria ILs	IL	α	β	π^*
[Im]	[MMIm][NTf ₂]	0,69	0,23	0,98
	[EMIm][NTf ₂]	0,66	0,23	0,98
	[PMIm][NTf ₂]	0,63	0,25	0,98
	[BMIm][NTf ₂]	0,60	0,25	0,98
[M-Im]	[EMMIm][NTf ₂]	0,48	0,23	1,00
	[PMMIm][NTf ₂]	0,46	0,23	1,00
	[BMMIm][NTf ₂]	0,44	0,23 </td <td>1,00</td>	1,00
[1A4M-T]	[MMT][NTf ₂]	0,85	0,16	1,04
	[EMT][NTf ₂]	0,83	0,19	1,04
	[PMT][NTf ₂]	0,80	0,21	1,02
	[BMT][NTf ₂]	0,78	0,21	1,02
[1M4A-T]	[MET][NTf ₂]	0,81	0,19	1,04
	[MPT][NTf ₂]	0,77	0,21	1,04
	[MBT][NTf ₂]	0,75	0,21	1,04

Badane ILs serii [Im] powodują wzrost maksymalnej szybkości polimeryzacji R_p^{maks} oraz końcowego stopnia konwersji p^f badanego układu TMPTP – TATT (Rys. 50), tym silniejszy im większe jest stężenie IL w kompozycji. Wydłużenie łańcucha alkilowego podstawnika w kationie IL, od jednej do czterech grup metylenowych, osłabia kwasowy charakter wiązania C2-H, dlatego widoczne są różnice we wpływie zastosowanych ILs na kinetykę polimeryzacji.



Rys. 50. Zależność (a) maksymalnej szybkości polimeryzacji, R_p^{maks} oraz (b) końcowej konwersji, p^f od stężenia cieczy jonowej w kompozycji TMPTP – TATT/IL z różnymi cieczami jonowymi 1-metylo-3-alkiimidazoliowymi.

Wzrost szybkości polimeryzacji ze wzrostem długości łańcucha alkilowego w podstawniku w pierścieniu imidazoliowym IL można wiązać ze zmianą polarności ILs, która nieznacznie maleje ze wzrostem długości łańcucha alkilowego podstawnika od metylowego do butylowego i przyjmuje wartości parametru E_T^N odpowiednio 0,68 i 0,63. Wskazuje to na osłabienie oddziaływań kation-anion IL. Taką samą tendencję obserwuje się dla parametru α , który jest związany ze strukturą kationu IL i opisuje jej zdolności elektrono-donorowe. Zwiększenie długości podstawnika łańcucha alkilowego pierścienia imidazoliowego zmniejsza zdolność oddawania protonów poprzez delokalizację gęstości elektronowej pierścienia imidazoliowego. Osłabia to kwasowy charakter wiązania C2-H, a tym samym słabną oddziaływania z anionem, co skutkuje wzmocnieniem jego właściwości protonowo-akceptorowych²⁸³. W rezultacie obserwuje się nieznaczny wzrost wartości parametru β Kamleta-Tafta. Wzrost parametru β jest mniejszy niż spadek wartości parametru α . Parametr β jest związany ze strukturą anionu, która nie zmienia się w przypadku badanych ILs, więc niewielkie różnice w jego wartościach wynikają ze zmiany oddziaływań pomiędzy kationem a anionem na skutek zmiany struktury kationu. Pasmo absorpcji wiązania C2-H kationu imidazoliowego ILs przesuwają się do niższych liczb falowych w przypadku dodania monomerów do IL (Rys. 51).

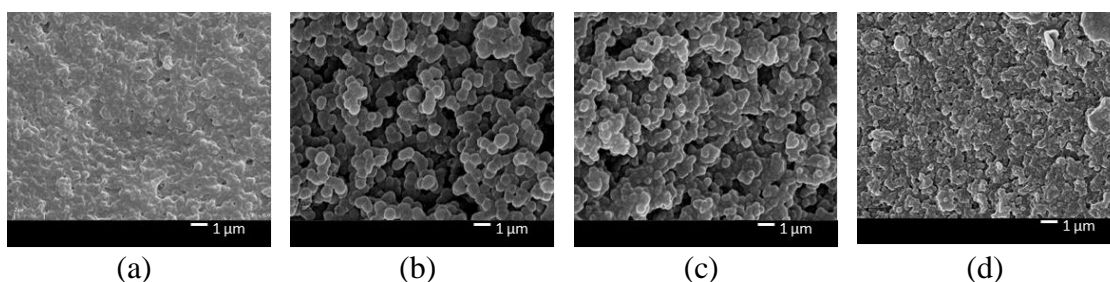


Rys. 51. Przesunięcia pasm absorpcji (a) wiązania C2-H kationu IL oraz (b) grupy SH monomeru TMPTP w układach trójskładnikowych w stosunku do czystych związków dla ILs serii [Im].

Wskazuje to na silniejsze oddziaływania kationu poprzez wiązania wodorowe z grupami karbonyłowymi monomerów niż oddziaływania kationu z anionem. Z drugiej strony dodatek IL do mieszanki monomerów niszczy oddziaływania między grupą tiolową a grupą karbonylową tiolu lub enu, przesuwając pasmo absorpcji w kierunku wyższych

liczb falowych. W obu przypadkach nie ma trendu związanego z długością łańcucha podstawnika alkilowego w pierścieniu imidazoliowym. Obserwowane przesunięcie pasm absorpcji dla wiązania C2-H wzrasta w szeregu [PMIm]<[EMIm]<[BMIm]<[MMIm], a w przypadku wiązania SH maleje w tym samym szeregu. Nie ma zatem korelacji pomiędzy oddziaływaniami wiązania C2-H pierścienia imidazoliowego IL a maksymalną szybkością polimeryzacji.

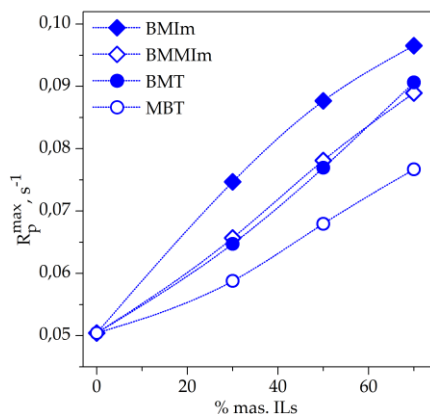
Jednakże, oddziaływania między składnikami kompozycji wpływają na przebieg polimeryzacji dyspersyjnej, a dokładniej na stabilizujący wpływ IL na tworzące się mikrosfery polimerowe. Badania potwierdziły wpływ oddziaływań na morfologię otrzymanych jonożeli, tj. im słabsze są oddziaływania kationu imidazoliowego (mniejsze przesunięcia pasm absorpcji wiązania C2-H pierścienia imidazoliowego IL), tym mikrosfery polimerowe mają bardziej wyrazistą strukturę (Rys. 52), czyli tym słabsze są oddziaływania między polimerem a IL, i w mniejszym stopniu dochodzi do koagulacji polimeryzującego układu, a mikrosfery są lepiej stabilizowane.



Rys. 52. Obrazy SEM matryc polimerowych jonożeli zawierających 70% mas. cieczy jonowych: (a) [MMIm][NTf₂], (b) [EMIm][NTf₂], (c) [PMIm][NTf₂], (d) [BMIm][NTf₂].

W kolejnych badanych seriach ILs, tj. [M-Im] oraz [1M4A-T] i [1A4M-T] zaobserwowano analogiczne zależności, tj. wzrost szybkości polimeryzacji oraz stopnia przereagowania ze wzrostem zawartości IL w kompozycji, wzrost R_p^{maks} ze wzrostem długości łańcucha alkilowego podstawnika w kationie ILs, oraz korelację pomiędzy siłą oddziaływań przez wiązanie C-H pierścienia aromatycznego kationu IL (dla [M-Im] wiązanie C4-H, C5-H, dla cieczy triazoliowych C3-H, C5-H) z matrycą polimerową a morfologią otrzymanych matryc polimerowych. Wpływ ILs na kinetykę procesu, podobnie jak dla ILs z serii [Im], związany jest z wartościami parametrów α i β Kamleta-Tafta i sprawdza się w danej serii ILs. Natomiast nie ma zależności pomiędzy wartościami tych parametrów a wartością R_p^{maks} pomiędzy seriami ILs. Ciecze jonowe badanych serii mają podobne wartości parametru β , w granicach 0,19 – 0,25, przy czym

większe wartości sprzyjają wzrostowi szybkości polimeryzacji, a zatem reakcja powinna przebiegać nieco szybciej w imidazoliowych ILs. Z drugiej strony większa wartość parametru α powoduje spowolnienie procesu. Zatem polimeryzacja powinna przebiegać z największą szybkością w cieczach z serii [M-Im], z mniejszą szybkością w ILs [Im], i najmniejszą w triazoliowych ILs. Jednakże porównując wartości R_p^{maks} dla ILs zawierających podstawnik alkilowy o tej samej długości łańcucha wartość tego parametru maleje w szeregu: [BMIm] > [BMMIm] ~ [BMT] > [MBT] (Rys. 53).

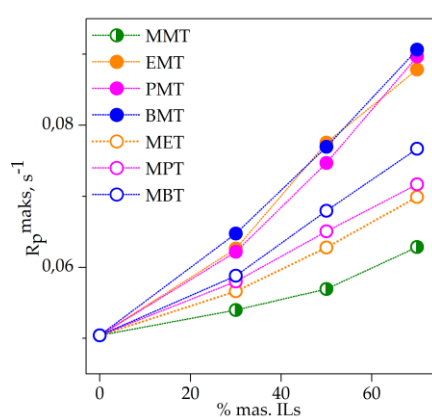


Rys. 53. Zależność maksymalnej szybkości polimeryzacji, R_p^{maks} od stężenia cieczy jonowej dla kompozycji zawierających imidazoliowe lub triazoliowe cieczy jonowe z podstawnikiem butylowym: BMIm, BMMIm, MBT and BMT.

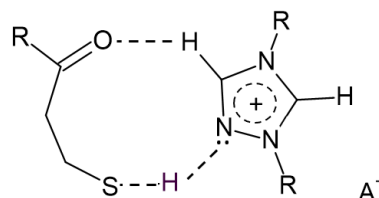
Zatem w przypadku ILs o różnej budowie kationu wpływ na szybkość polimeryzacji mają dodatkowe czynniki. Wprowadzenie dodatkowej grupy metylowej do pierścienia imidazoliowego w pozycji C2 jak i dodatkowego atomu azotu N2 wywiera podobny efekt na szybkość polimeryzacji, tj. jej spowolnienie. Te modyfikacje struktury pierścienia imidazoliowego kationu IL powodują zwiększanie siły oddziaływań elektrostatycznych między kationem i anionem, a zatem osłabienie pozytywnego wpływu anionu na stan przejściowy podczas reakcji polimeryzacji tiol – en. To przyczynia się do mniejszego wzrostu szybkości polimeryzacji niż w przypadku ILs z serii [Im]. Dodatkowo, w przypadku triazoliowych ILs wpływ na R_p^{maks} ma sposób rozmieszczenia podstawników (Rys. 54).

Zmiana ułożenia podstawników wpływa w większym stopniu na wiązanie C3-H niż C5-H, ponieważ C5-H ma to samo otoczenie niezależnie od podstawienia - sąsiaduje zarówno z atomem N1, jak i atomem N4. Natomiast wiązanie C3-H sąsiaduje z atomem N4 i atomem N2, więc podstawienie w pozycji N4 wpłynie głównie na to wiązanie. Tak

więc, w serii cieczy jonowych [1A4M-T] zwiększenie długości łańcucha podstawnika alkilowego w kationie wpływa na osłabienie kwasowości wiązania C5-H, ale nie wiązania C3-H, ponieważ grupa metylowa jest w pozycji N4. Stąd wiązanie C3-H może oddziaływać z tlenem karbonylowym tiolu, a jednocześnie atom azotu w pozycji N2, który ma wolną parę elektronową może oddziaływać z grupą tiolową poprzez wiązanie wodorowe (Rys. 55). Takie oddziaływanie osłabia wiązanie SH tiolu, zwiększając jego reaktywność. Zatem zdolność odciągania elektronów tej serii ILs jest większa, co skutkuje wzrostem R_p^{maks} , która osiąga wartości podobne do tych uzyskiwanych w ILs z serii [M-Im].



Rys. 54. Zależność maksymalnej szybkości polimeryzacji, R_p^{maks} od stężenia triazoliowych cieczy jonowych dla cieczy jonowych z serii [1M4A-T] i [1A4M-T].



Rys. 55. Możliwe oddziaływania międzycząsteczkowe między kationem triazoliowym IL a monomerem tiolowym TMPTP.

Długość łańcucha podstawnika alkilowego ILs, jak i rodzaj kationu wpływają również na właściwości mechaniczne i przewodnictwo jonożeli. Ze wzrostem długości podstawnika alkilowego kationu ILs odporność jonożeli na przebicie rośnie, i najlepszą odpornością na przebicie charakteryzują się jonożele zawierające ILs z serii [1A4M-T]. Przy czym mają one nieco mniejszą elastyczność. Natomiast wzrost długości łańcucha podstawnika kationu ILs powoduje spadek przewodnictwa jonowego jonożeli, i najwyższymi wartościami tego parametru charakteryzują się ILs z serii [Im], które

wykazują jednocześnie najmniejsze wartości przewodnictwa względnego (σ_{wzgl}). Większe wartości σ_{wzgl} w przypadku ILs z kationem triazoliowym, które mają większą lepkość niż imidazoliowe ze względu na silniejsze oddziaływania kation-anion i większe uporządkowanie, związane są prawdopodobnie z rozpadem agregatów ILs w wyniku uwięzienia ILs w matrycy polimerowej i oddziaływań z nią. Otrzymane zależności są zatem wynikiem specyficznej budowy jonożeli (połączonych mikrosfer) oraz międzycząsteczkowych oddziaływań matryca polimerowa – IL.

**Wpływ dodatku niejonowego rozpuszczalnika organicznego na
właściwości jonożelu**

Publikacje:

D5: Modification of Thiol – Ene Ionogels with Octakis(methacryloxypropyl)
Silsesquioxane

D6: Gel Polymer Electrolytes with Mixture of Triazolium Ionic Liquids and Propylene
Carbonate

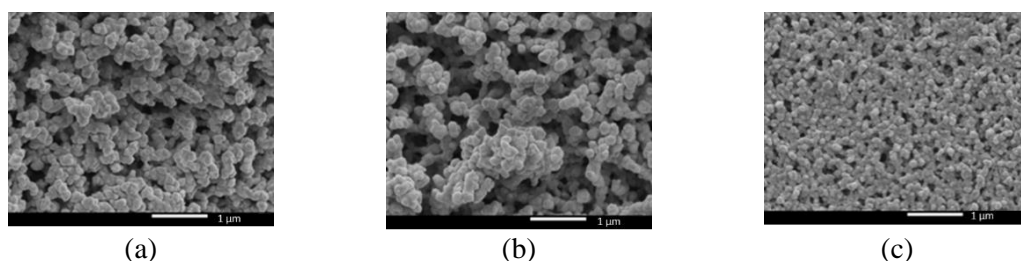
Kolejnym zagadnieniem podjętym w ramach pracy było określenie wpływu mieszaniny IL z rozpuszczalnikiem organicznym (PC) na syntezę i właściwości jonożeli. Dodatek PC do IL zastosowano w celu zwiększenia przewodnictwa jonowego jonożeli jak i obniżenia kosztów ich wytworzenia. Rozwiązanie takie jest szczególnie istotne w przypadku urządzeń pracujących w niskich temperaturach, ze względu na wzrost lepkości IL i utrudnioną dyfuzję jonów. Dodatkowo w niskich temperaturach mogą zachodzić przemiany fazowe IL takie jak krystalizacja czy zeszklenie, które ograniczają zakres temperatur, w których może pracować urządzenie. Zmniejszenie lepkości, jak i oddziaływań IL z matrycą polimerową w wyniku wprowadzenia rozpuszczalnika organicznego może wpłynąć na wyciek elektrolitu z jonożelu. W literaturze wyciek elektrolitu jest bardzo często pomijany przy opisie materiałów jonożelowych, a w przypadku zastosowania GPE w kondensatorach jest bardzo ważnym parametrem, który wpływa na bezpieczeństwo pracy urządzenia. Dlatego w prowadzonych badaniach w ramach pracy zwracano na ten parametr szczególną uwagę. W pracy **D-5** oraz **D-6** otrzymano jonożele zawierające 70% mas. mieszaniny IL o różnej budowie kationu z PC, który jest powszechnie stosowany, ze względu na niską lepkość oraz stosunkowo niską cenę. To prowadzi do obniżenia kosztów syntezy GPE.

W pracy **D-5** jako elektrolit zastosowano mieszaninę [EMIm][NTf₂] oraz PC. Stosunek molowy IL do PC wynosił 0,2:0,8 i został wybrany ze względu na największe przewodnictwo jonowe ($\sigma = 13,8 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$). Wstępne badania prowadzono również dla mieszaniny cieczy [BMIm][NTf₂] z PC, ale ze względu na mniejsze przewodnictwo jonowe elektrolitu ($\sigma = 11,1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$), a w konsekwencji otrzymanych jonożeli, do dalszych badań wybrano [EMIm][NTf₂]. Wstępne badania prowadzone nad wyborem składu matrycy tiol – en, z zastosowaniem monomerów użytych w publikacji **D-1** wykazały, że otrzymane materiały charakteryzowały się niewystarczającymi oddziaływaniami pomiędzy matrycą polimerową a elektrolitem, co skutkowało jego wyciekami. Taki sam efekt otrzymano w przypadku zastosowania mieszaniny [BMIm][NTf₂] z PC. Dodatkowo jonożele te charakteryzowały się niewielką separacją faz (+), co wpłynęło na ich niskie przewodnictwo jonowe. Aby wyeliminować wyciek elektrolitu podjęto próbę modyfikacji matrycy polimerowej, przy czym do dalszych badań wybrano jonożel otrzymany z monomerów TATT oraz PETMP charakteryzujący się najmniejszym wyciekami, oraz dobrymi właściwościami mechanicznymi. Badano

zarówno wpływ dodatku wielofunkcyjnych oligomerów metakrylowych jak i krzemowych modyfikatorów. Poniższe obserwacje nie były zamieszczone w publikacji, ale zostaną tu przytoczone w celu uzasadnienia wyboru rodzaju modyfikatora. Zastosowane żywice posiadały w strukturze różne niereaktywne grupy funkcyjne, tj. estrowe, eterowe, uretanowe, które nie wpłynęły na poprawę oddziaływań w jonożelu. Modyfikacja matrycy polimerowej różną zawartością oligomerów nie przyniosła zatem porządanego efektu i elektrolit wyciekał ze struktury jonożelu. Natomiast spośród modyfikatorów krzemowych zastosowano krzemionki o różnej średnicy cząstek, zarówno modyfikowane grupami (met)akrylowymi jak również niemodyfikowane oraz polimeryczne oligomeryczne silseskwioxany funkcjonalizowane grupami (met)akrylowymi czy fluorowęglowymi. Na podstawie wstępnych badań wybrano do modyfikacji oktakis(metakryloksypropylo)oktasilseskwioksan 8M-POSS, który jako jeden z nielicznych modyfikatorów (obok 8A-POSS, który zamiast grup metakrylowych posiada grupy akrylowe) zahamował wyciek elektrolitu. Dodatkowo jonożel nim modyfikowany charakteryzował się lepszymi właściwościami mechanicznymi niż jonożel modyfikowany 8A-POSS, co wynika z różnic w przebiegu polimeryzacji. Brak wycieku elektrolitu związany jest ze zmianą oddziaływań matryca polimerowa-elektrolit, ze względu na wprowadzenie struktury organiczno-nieorganicznej POSS do matrycy jonożelu, a nie wzrostu gęstości sieciowania matrycy. Za brakiem wpływu wzrostu gęstości sieciowania przemawia fakt, że wielofunkcyjne żywice, które również zwiększają gęstość sieciowania matrycy polimerowej, nie zapobiegły wyciekowi elektrolitu. Dodatkowo przeprowadzono syntezę żeli zawierających sam 8M-POSS w obecności 70% mas. PC lub [EMIm][NTf₂] + PC, z których rozpuszczalnik również nie wyciekał, co wskazuje na dobre oddziaływania pomiędzy ich składnikami. Poprawę oddziaływań w wyniku wprowadzenia klatki POSS potwierdzono przeprowadzając syntezę jonożelu modyfikowanego 1M-POSS funkcjonalizowanego jedną grupą metakrylową, a zatem niezdolnego do sieciowania. Otrzymany materiał charakteryzował się brakiem wycieku rozpuszczalnika. Ten rodzaj modyfikatorów o hybrydowym charakterze organiczno-nieorganicznym ma dodatkowe zalety, gdyż zwykle poprawiają one: stabilność termiczną, twardość powierzchni i inne właściwości mechaniczne polimerów, działając jako nanonapełniacz³⁴⁸⁻³⁵¹. Pomimo wielu prac nad materiałami polimerowymi modyfikowanymi związkami POSS, tylko kilka prac dotyczyło kinetyki

procesu rodnikowej fotopolimeryzacji³⁵²⁻³⁵⁴, jak i układów tiol – en³⁵⁵. Co ważne, brak jest doniesień na temat fotopolimeryzacji układów tiol – en – POSS w ILs. Dodanie 8M-POSS zawierającego grupy metakrylowe do układu tiol – en może wpływać na mechanizm polimeryzacji zarówno w masie jak i w IL. Dodatkowo dzięki zwiększeniu gęstości sieci polimerowej można spowodować zmianę w strukturze matrycy i tym samym poprawić właściwości mechaniczne materiałów jonożelowych. Zawartość 8M-POSS w kompozycji wynosiła od 0% do 9 % mas. zawartości matrycy.

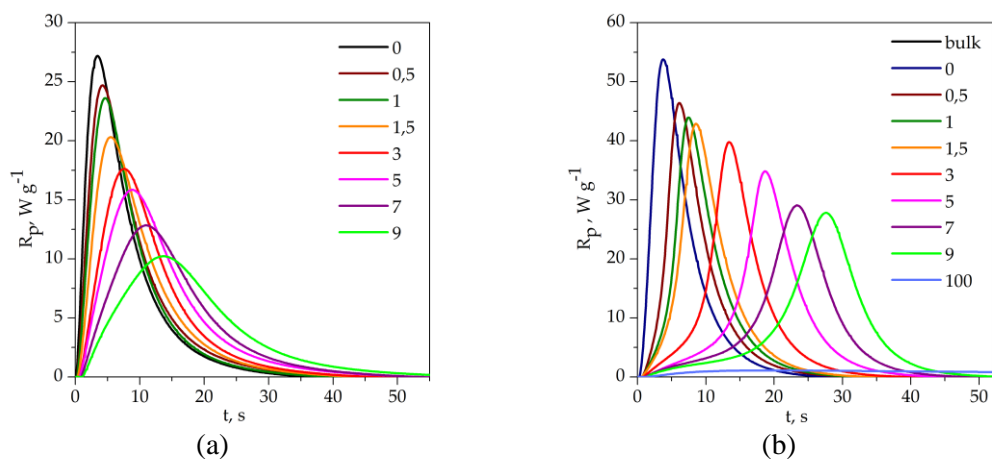
Wszystkie jonożele modyfikowane 8M-POSS charakteryzowały się separacją faz (+++). W przypadku jonożelu bez modyfikacji, jak wspomniano powyżej, elektrolit wycieka z materiału. Dodatkowo jonożel jest mokry w dotyku i pozostawia plamy po umieszczeniu na dowolnej powierzchni. Podobnie jak w poprzednio omówionych pracach, polimeryzacja badanej kompozycji, zarówno z dodatkiem modyfikatora jak i bez, przebiega zgodnie z mechanizmem polimeryzacji dyspersyjnej. Dodatek 8M-POSS nie zmienia morfologii matrycy, ale wpływa na wielkość mikrosfer tworzącego się polimeru powodując zmniejszenie rozmiaru cząstek z ok. 165 nm dla niemodyfikowanego jonożelu do ok. 46 nm dla jonożelu z 9% mas. dodatkiem 8M-POSS (Rys. 56), co związane jest ze wzrostem gęstości sieci tworzącego się polimeru.



Rys. 56. Obrazy SEM matryc polimerowych jonożeli zawierających: (a) 0% mas. 8M-POSS, (b) 1,5% mas. 8M-POSS, (c) 7% mas. 8M-POSS.

Wprowadzenie 8M-POSS do kompozycji wpływa na kinetykę polimeryzacji tiol – en powodując spadek szybkości reakcji ze względu na większy udział homopolimeryzacji metakrylanu w początkowej fazie procesu (Rys. 57). Ze względu na obecność ośmiu reaktywnych grup metakrylowych w cząsteczce 8M-POSS, wraz ze wzrostem jego stężenia zwiększa się funkcyjność polimeryzującej mieszaniny. Ponadto wraz ze wzrostem zawartości modyfikatora średnica mikrosfer maleje, ponieważ polimer ma gorszą rozpuszczalność w polimeryzującym środowisku przy podobnej konwersji (większa gęstość sieci), a zarodkowanie rozpoczyna się przy niższych konwersjach. To

proceeds to the formation of a larger number of nuclei¹⁶⁶. All studied systems have a similar final conversion, so for each created nucleus, a smaller number of monomer particles is attached during the growth phase of the particle. As a result, smaller polymer microspheres are formed. The polymerization of thiol-en in the mixture [EMIm][NTf₂] + PC proceeds faster than polymerization in the mass, while the addition of 8M-POSS causes a decrease in the reaction rate and a delay in the appearance of the maximum polymerization rate with an increase in the concentration of 8M-POSS in the composition (Fig. 57). In work **D-1**, the influence of the additive [EMIm][NTf₂] on the polymerization rate with the use of the same monomer mixture of thiol-en was studied. The additive IL caused a 1.4-fold increase in R_p^{maks} compared to the polymerization rate in the mass. In the case of thiol-en polymerization in the presence of the mixture of solvents [EMIm][NTf₂] + PC, a two-fold increase in the polymerization rate is observed, which is related to a higher value of the Kamlet-Taft parameter β ($\beta_{[EMIm][NTf_2]+PC} = 0,3 > \beta_{[EMIm][NTf_2]} = 0,23$) and a lower value of the parameter α ($\alpha_{[EMIm][NTf_2]+PC} = 0,59 < \alpha_{[EMIm][NTf_2]} = 0,66$) of the mixture of solvents compared to pure IL. The addition of 8M-POSS to the thiol-en mixture - solvent causes a decrease in the polymerization rate of the TATT + PETMP system, which is related to a low rate of homopolymerization of 8M-POSS. In the initial stage of polymerization, homopolymerization of methacrylate with a small contribution of chain transfer to thiol³⁵⁶, in the later stage, thiol-en polymerization prevails. In connection with this, the time t^{maks} and conversion p^{Rm} , at which the maximum reaction rate (R_p^{maks}), along with an increase in the methacrylate content, are shifted to higher values. In this case, the influence of viscosity on the kinetics of thiol-en polymerization is not observed. This is probably due to the fact that in the case of thiol-en polymerization, the gel point is delayed, in contrast to the polymerization of methacrylates, where the main role is played by viscosity. The addition of 8M-POSS also causes a decrease in the polymerization rate in the mass, where the shape of the kinetic curves is somewhat different than in the case of polymerization in the presence of solvents. Polymerization in the mass occurs in a system of higher viscosity, and additionally, the lack of dilution of the system results in the formation of a polymer with a higher crosslinking density.



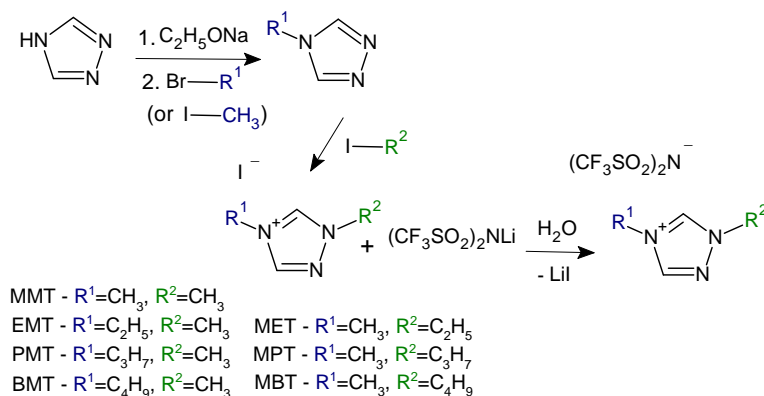
Rys. 57. Zależność szybkości polimeryzacji, R_p od czasu polimeryzacji, t dla polimeryzacji (a) w masie oraz (b) w mieszaninie [EMIm][NTf₂] + PC. Liczby oznaczają zawartość procentową 8M-POSS w matrycy polimerowej.

Maksymalna siła (F_{maks}) potrzebna do przebicia jonożelu niemodyfikowanego 8M-POSS wynosi 2,4 N, i jest to ponad dwukrotny wzrost tego parametru w stosunku do jonożelu otrzymanego w obecności samej IL ($F_{maks} = 1,1$ N). Dodatkowo modyfikacja 8M-POSS powoduje wzrost wartości tego parametru, tj. F_{maks} jonożeli z dodatkiem 8M-POSS w ilości od 1,5% mas. do 5,0% mas. wynosi około 3,3 N. Dalsze zwiększanie zawartości modyfikatora powoduje spadek wytrzymałości na przebicie. Poprawa właściwości mechanicznych wynika ze zwiększonej gęstości sieciowania oraz wbudowania sztywnego rdzenia klatki POSS w sieć polimerową. Natomiast pogorszenie właściwości mechanicznych, przy wyższych zawartościach POSS, może być związane ze zmniejszeniem wielkości cząstek polimeru otrzymanego w polimeryzacji dyspersyjnej. Modyfikacja jonożeli 8M-POSS wpłynęła w niewielkim stopniu na przewodnictwo jonowe, które dla niemodyfikowanego jonożelu wynosi ok. $4,6 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ i osiąga maksymalną wartość ok. $5,0 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ przy zawartości 8M-POSS w zakresie 1% mas. – 3% mas. matrycy.

Jonożel o najlepszych właściwościach mechanicznych i przewodzących zastosowano jako GPE w kondensatorze EDCL. Dodatkowo dla porównania zbadano również jonożel niemodyfikowany dodatkiem 8M-POSS. EDCLs prezentują podobną pojemność przy niskiej wartości gęstości prądu (I), szybkości skanowania (ν). Jednocześnie wraz ze wzrostem wartości tych parametrów (I , ν) można zaobserwować nieznacznie większą różnicę w uzyskanych wartościach pojemności, przy czym lepsze wyniki uzyskano dla EDCL z jonożelem zawierającym 1,5% mas. 8M-POSS. Ponadto należy wziąć pod

uwagę, że oba jonozele mają taką samą grubość (300 μm), a jonożel zawierający 1,5% mas. 8M-POSS wykazuje lepsze właściwości mechaniczne o około 30%. W związku z tym można zmniejszyć grubość tego jonożelu o ok. 30%, zmniejszając tym samym opór o ok. 30%, co przekłada się na dalszą poprawę właściwości elektrochemicznych EDCL. Zatem modyfikacja jonożelu dodatkiem 8M-POSS pozwala zastosować go jako GPE w EDCL, który charakteryzuje się bardzo dobrymi parametrami pracy

Ze względu na obserwowany wyciek elektrolitu (mieszanka IL + PC) i konieczność modyfikacji matrycy polimerowej dodatkiem modyfikatora w celu jego ograniczenia, w kolejnej pracy **D-6** zmieniono IL z imidazoliowej na triazoliową, aby uzyskać poprawę oddziaływań pomiędzy składnikami kompozycji. W tym celu przeprowadzono syntezę bis(trifluorometylosulfonylo)imidków 1,4-dialkilo-1,2,4-triazoliowych ILs (Rys. 58). W pierwszym etapie syntezy otrzymano 1-alkilo-1,2,4-triazole w reakcji alkilowania 1,2,4-triazolu odpowiednimi 1-bromoalkanami lub jodometanem. Regioselektywne N1 alkilowanie 1,2,4-triazolu na ogół zachodzi w pozycji N1, a nie w pozycji N4 pierścienia triazoliowego, jednak w przypadku reakcji metylacji możliwe jest otrzymanie niewielkich ilości produktu N4, dlatego w celu rozdziału prowadzono destylację próżniową. Otrzymane 1-alkilo-1,2,4-triazole w drugim etapie poddawano reakcji czwartorzędowania za pomocą odpowiedniego jodku alkilu. Otrzymano jodki 1,4-dialkilo-1,2,4-triazoliowe, które następnie poddawano reakcji wymiany anionów $[\text{I}]^-$ na $[\text{NTf}_2]^-$. W wyniku przeprowadzonych syntez otrzymano bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowe triazoliowe ILs z wydajnością od 86% do 94%: 1,4-dimetylo-1,2,4-triazoliowe $[\text{MMT}][\text{NTf}_2]$; 1-metylo-4-etylo-1,2,4-triazoliowe $[\text{MET}][\text{NTf}_2]$; 1-metylo-4-propylo-1,2,4-triazoliowe $[\text{MPT}][\text{NTf}_2]$; 1-metylo-4-butylo-1,2,4-triazoliowe $[\text{MBT}][\text{NTf}_2]$; 1-etylo-4-metylo-1,2,4-triazoliowe $[\text{EMT}][\text{NTf}_2]$; 1-propylo-4-metylo-1,2,4-triazoliowe $[\text{PMT}][\text{NTf}_2]$; 1-butylo-4-metylo-1,2,4-triazoliowe $[\text{BMT}][\text{NTf}_2]$. Struktury wszystkich otrzymanych związków zostały potwierdzone na widmach węglowego ^{13}C NMR oraz protonowego ^1H NMR magnetycznego rezonansu jądrowego.



Rys. 58. Schemat syntezy 1,4-dialkilo-1,2,4-triazoliowych cieczy jonowych.

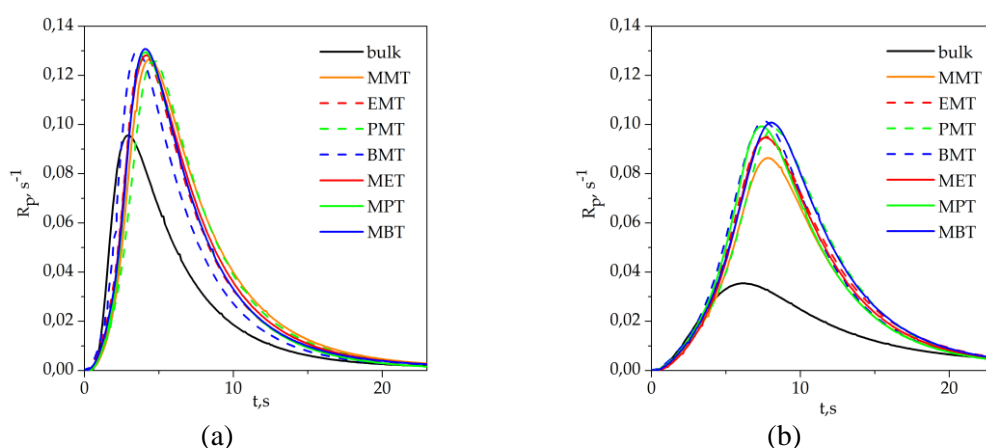
Do syntezy jonożeli zastosowano zsyntetyzowane ILs oraz monomery użyte w pracy **D-5**, tj. TATT oraz PETMP. Dodatkowo zastosowano tiol drugorzędowy PETMB.

Dla badanych mieszanin IL + PC parametr β jest taki sam ($\beta = 0,31$), a α nieznacznie maleje wraz z długością łańcucha alkilowego w pierścieniu triazoliowym. Natomiast porównując wartości parametru α mieszaniny IL + PC dla imidazoliowych oraz triazoliowych ILs o takich samych podstawnikach w pierścieniu, czyli [EMIm][NTf₂] + PC ($\alpha = 0,59$ oraz $\beta = 0,30$), [MET][NTf₂] + PC ($\alpha = 0,76$ oraz $\beta = 0,31$), [EMT][NTf₂] + PC ($\alpha = 0,77$ oraz $\beta = 0,31$), wyraźnie widać większą tendencję do tworzenia wiązań wodorowych przez mieszaninę w triazoliowych ILs, co może sugerować silniejsze oddziaływania z grupami C=O polimeru, i prowadzić do lepszej stabilizacji elektrolitu w matrycy i braku jego wycieku.

Zastosowane do badań mieszaniny triazoliowych ILs + PC powodują wzrost szybkości polimeryzacji obu układów tiol – en, przy czym nie obserwuje się wpływu budowy ILs na szybkość polimeryzacji (Rys. 59). Zatem sam dodatek rozpuszczalnika odpowiada za wzrost tego parametru. Natomiast zastosowane rozpuszczalniki wywierają silniejszy wpływ na polimeryzację układu z tiolem drugorzędowym powodując 2,5–3-krotny wzrost R_p^{maks} niż w przypadku układów z tiolem pierwszorzędowym, gdzie wzrost ten jest około 1,3-krotny, co można tłumaczyć wyższą wartością parametru β Kamleta-Tafta dla PETMB.

Otrzymane jonożele różniły się stopniem separacji faz, przy czym wszystkie matryce polimerowe składają się z połączonych ze sobą mikrosfer, różniących się wielkością cząstek. Te o mniejszych rozmiarach otrzymano w układach z PETMB, który ma większą zdolność protono-akceptorową (wyższa wartość parametru β) niż PETMP, a więc silniej

oddziałuje z IL, przyczyniając się do większej kompatybilności składników jonożelu. To z kolei powinno zapewnić uzyskanie większych cząstek polimeru. W tym przypadku rozmiary otrzymanych cząstek polimeru są jednak mniejsze, co wiąże się zwiększą sztywnością materiału (wyższe T_g , utrudnienie rotacji nowo utworzonych wiązań tio-eterowych (-S-) przez dodatkową grupę α -metylową). Ponadto wielkość cząstek maleje ze wzrostem długości podstawnika alkilowego (hydrofobowości) w pierścieniu 1,2,4-triazoliowej IL, co może wynikać z osłabienia oddziaływań IL-matryca polimerowa.



Rys. 59. Zależność szybkości polimeryzacji, R_p od czasu polimeryzacji, t dla układów (a) PETMP – TATT – IL – PC oraz (b) PETMB – TATT – IL – PC; linie ciągłe oznaczają 1M4A-T ILs, linie przerywane 1A4M-T ILs.

Wraz ze wzrostem długości podstawnika pierścienia triazoliowego, od grupy metylowej do grupy butylowej, zmniejsza się zdolność protono-donorowa IL + PC (parametr α). W ten sposób słabną oddziaływania między IL a matrycą polimerową, i tym samym zmniejsza się rozpuszczalność polimeru w rozpuszczalniku. Zapewnia to wcześniejsze zarodkowanie polimeru podczas procesu polimeryzacji i osiągnięcie mniejszych rozmiarów przez cząstki, ponieważ stężenie monomerów jest takie samo we wszystkich badanych kompozycjach.

Rodzaj matrycy polimerowej jak i IL wpływa na wytrzymałość mechaniczną otrzymanych jonożeli. Jonożele z ILs zawierającymi grupę metylową w pozycji N1 pierścienia triazoliowego wykazują mniejszą odporność na przebicie niż jonożele z ILs zawierającymi grupę metylową w pozycji N4, zwłaszcza dla krótszych łańcuchów alkilowych. Dodatkowo jonożele zawierające tiol PETMB mają wyższą odporność na przebicie niż jonożele zawierające tiol PETMP. Może być to związane z wpływem

oddziaływań pomiędzy monomerem PETMB a IL na proces polimeryzacji oraz na strukturę powstających jonożeli. Występowanie silniejszych oddziaływań ILs z matrycą polimerową zawierającą PETMB potwierdza również stopień separacji faz, co znajduje również odzwierciedlenie w wartościach przewodnictwa jonowego, które osiąga wartości w zakresie $2,5 - 4,4 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Jonożele z matrycą z tiolem PETMP charakteryzują się przewodnictwem jonowym w zakresie $3,4 - 4,7 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Względne przewodnictwo jonowe (σ_{wzgl}) wynosi od 26% do 42%, co sugeruje, że ważną rolę odgrywają oddziaływania między elektrolitem a matrycą polimerową. Niewielka różnica we względnym przewodnictwie jonowym jonożeli z poli(TATT + PETMP), jako matrycą polimerową, jest związana z podobnym stopniem separacji faz tych materiałów. Wszystkie jonożele z tej serii są białe i prawie nieprzezroczyste. Różne zachowania można natomiast zaobserwować w przypadku jonożeli z matrycą poli(TATT + PETMB). Wykazują one mniejsze σ_{wzgl} w porównaniu z jonożelami z matrycą poli(TATT + PETMP). Zależność tą można wytłumaczyć silniejszymi oddziaływaniami elektrolitu z PETMB, które zmniejszają ruchliwość jonów w jonożelu. Silniejsze oddziaływania przejawiają się słabszą separacją faz, co jest wyraźnie widoczne dla jonożeli z elektrolitem zawierającym [MPT][NTf₂] oraz [PMT][NTf₂] jak i [MBT][NTf₂] i [BMT][NTf₂], gdzie próbki są częściowo przezroczyste.

Podsumowując, zamiana imidazoliowej IL na triazoliową IL pozwoliła uniknąć problemu wycieku elektrolitu bez dodatkowej modyfikacji matrycy polimerowej, jak również zachować wysokie przewodnictwo jonowe jonożelu ($4,4 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ dla jonożelu z [EMIm][NTf₂] oraz $4,7 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ dla jonożelu z [MET][NTf₂] i $4,3 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ z [EMT][NTf₂]), przy jednoczesnym wyeliminowaniu wycieku elektrolitu, w wyniku zmiany oddziaływań matrycy polimerowej z elektrolitem. Również właściwości mechaniczne pozostały na dobrym poziomie osiągając dla jonożelu z [EMT][NTf₂] taką samą wartość F_{maks} jak dla [EMIm][NTf₂] wynoszącą ok. 2,4 N, natomiast w przypadku [MET][NTf₂] nieco niższą, tj. ok. 1,85 N.

Biorąc pod uwagę właściwości mechaniczne, przewodnictwo jonowe, oraz temperaturę zeszklenia otrzymanych materiałów, jako GPE, w kondensatorze EDLC, zastosowano jonożel poli(TATT + PETMP) + [EMT][NTf₂]. Dzięki dobrym właściwościom mechanicznym otrzymano jonożel o grubości 200 μm . Dobre właściwości EDLC przy szybszym procesie ładowania/rozładowania potwierdza

zależność pojemności EDLC od natężenia prądu. Pojemność zmniejsza się od ok. $109 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ przy $0,2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ do ok. $65 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ przy $3,0 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ ze wzrostem prądu, co oznacza ok. 40% spadek pojemności. Tak otrzymany GPE może być zastosowany w EDLC zapewniając dobre parametry pracy urządzenia.

VI. Najważniejsze osiągnięcia naukowe opisane w publikacjach

D-1 – D-6

- W pracy **D-1** określono wpływ budowy monomerów będących prekursorami matrycy polimerowej na właściwości mechaniczne i przewodzące jonożeli. Pozwoliło to na wytypowanie układów o najlepszych właściwościach do syntezy GPE, które mogą być użyte w kondensatorach elektrochemicznych.
- Opracowano metodykę wyznaczenia parametrów Kamleta-Tafta (**D-1**), co pozwoliło na określenie wpływu polarności użytych związków na kinetykę reakcji polimeryzacji, co przekłada się na właściwości uzyskanych materiałów (**D-1, D-3 – D-6**).
- Dzięki zastosowaniu metody planowania eksperymentu oraz optymalizacji metodą użyteczności odpowiedzi opracowano skład matrycy polimerowej jonożelu o bardzo dobrych właściwościach mechanicznych oraz przewodzących pozwalający uzyskać cienkie separatory o grubości 60 μm . EDCL zawierający otrzymany GPE charakteryzował się dobrymi parametrami pracy porównywalnymi lub lepszymi od standardowych separatorów z włókna szklanego (**D-2**).
- W pracy **D-3** określono wpływ budowy powszechnie stosowanych w elektrochemii imidazoliowych ILs na właściwości mechaniczne oraz przewodzące jonożeli i wykazano, że jonozele z IL z anionem $[\text{NTf}_2]^-$ charakteryzują się większym przewodnictwem jonowym i lepszymi właściwościami mechanicznymi, ze względu na silniejsze oddziaływania z matrycą polimerową.
- Zaprojektowano oraz zsyntezowano monomeryczne di-imidazoliowe ciecze jonowe (MIL) z wydajnością 93% – 97% (**D-4**).
- Zastosowanie MIL, jako monomerów do syntezy jonożeli wpłynęło na poprawę oddziaływań polimer-IL, zapobiegając wyciekowi IL zarówno w temperaturze pokojowej jak i podwyższonej oraz podczas prowadzenia badań mechanicznych (**D-4**).
- Brak krystalizacji IL dzięki wbudowaniu MIL w strukturę matrycy polimerowej, niska temperatura zeszklenia jonożeli dzięki efektowi

plastyfikacji przez IL, oraz ich wysoka odporność termiczna pozwoliły na otrzymanie materiałów mogących znaleźć zastosowanie w szerokim zakresie temperatur od -80°C do 250°C (**D-4**).

- Wykazano, że właściwości mechaniczne jonożeli z MIL powiązane są z długością łańcucha łącznika pomiędzy dwoma kationami imidazoliowymi, co związane jest z mikroagregacją węglowodorowych łańcuchów łączników, potwierdzoną obecnością oddziaływań międzycząsteczkowych, analizą frakcji żelowej oraz obliczeniami gęstości sieci matrycy polimerowej jonożelu (**D-4**).
- Przeprowadzone badania jak i obliczenia gęstości sieci matryc polimerowych jonożeli udowodniły, że sieci te posiadają niedoskonałości związane z występowaniem homopolimeryzacji metakrylanów (**D-4**).
- W publikacji **D-4** skorelowano wpływ budowy kationu MIL z szybkością polimeryzacji. Wykazano, że brak możliwości oddziaływań poprzez wiązanie wodorowe grupy C2-H pierścienia imidazoliowego (ze względu na podstawienie C2-CH₃ lub rozmycie ładunku pomiędzy pierścieniem imidazoliowym i jego podstawnikiem) z monomerami przyspiesza polimeryzację tiol – en.
- W pracy **D-5** w wyniku modyfikacji matrycy polimerowej 8M-POSS wyeliminowano wyciek elektrolitu, tj. mieszaniny IL z węglanem propylenu (PC).
- Poprawa właściwości mechanicznych jonożeli w wyniku dodatku PC do IL, co związane jest ze zmianą oddziaływań między składnikami jonożelu (**D-5**, **D-6**).
- Zaprojektowanie oraz synteza triazoliowych cieczy jonowych o różnej długości podstawnika alkilowego jak i różnej konfiguracji podstawników z wydajnością 86% – 94% (**D-6**).
- Zastosowanie triazoliowych IL zapobiegło wyciekowi elektrolitu IL + PC z jonożelu, dzięki odpowiednim oddziaływaniom pomiędzy jego składnikami (**D-6**).
- Zastosowanie jonożeli jako GPE w kondensatorach elektrochemicznych umożliwiło otrzymanie urządzeń charakteryzujących się dobrymi parametrami pracy (**D-2**, **D-3**, **D-5**, **D-6**).

Na podstawie uzyskanych wyników badań oraz przeprowadzonego studium literaturowego, dalsze kierunki badań mogą obejmować:

- opracowanie syntezy mikrosfer polimerowych otrzymywanych w wyniku fotopolimeryzacji dyspersyjnej tiol – en w cieczy jonowej; takie polimery mogą znaleźć zastosowanie w systemach dostarczania leków,
- opracowanie syntezy jonożeli zawierających MIL bezpośrednio na i w elektrodzie kondensatora elektrochemicznego, w celu poprawy pracy urządzenia,
- zastosowanie mieszaniny cieczy jonowych, różniących się oddziaływaniami z matrycą polimerową, dzięki czemu będzie można uzyskać z jednej strony materiał o odpowiednio silnej separacji faz pozwalającej na swobodną dyfuzję jonów, i z drugiej o odpowiednich oddziaływaniach zapobiegających wyciekowi elektrolitu.

VII. Literatura

- (1) Farooq, S.; Razzaq, H.; Razzaque, S.; Khan, B. A.; Qaisar, S. Structural and Physical Impacts of Nanofillers in Ionogels: A Comprehensive Overview. *Polym Compos* **2019**, *40*, E11–E23. <https://doi.org/10.1002/pc.25071>.
- (2) Marcinkowska, A.; Zgrzeba, A.; Lota, G.; Kopczyński, K.; Andrzejewska, E. Ionogels by Thiol-Ene Photopolymerization in Ionic Liquids: Formation, Morphology and Properties. *Polymer (Guildf)* **2019**, *160*, 272–281. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.11.060>.
- (3) Suen, J. W.; Elumalai, N. K.; Debnath, S.; Mubarak, N. M.; Lim, C. I.; Reddy, M. M. The Role of Interfaces in Ionic Liquid-Based Hybrid Materials (Ionogels) for Sensing and Energy Applications. *Adv Mater Interfaces* **2022**, *9* (34), 2201405. <https://doi.org/10.1002/admi.202201405>.
- (4) Torimoto, T.; Tsuda, T.; Okazaki, K. I.; Kuwabata, S. New Frontiers in Materials Science Opened by Ionic Liquids. *Advances Materials* **2010**, *22* (11), 1196–1221. <https://doi.org/10.1002/adma.200902184>.
- (5) le Bideau, J.; Viau, L.; Vioux, A. Ionogels, Ionic Liquid Based Hybrid Materials. *Chem Soc Rev* **2011**, *40* (2), 907–925. <https://doi.org/10.1039/c0cs00059k>.
- (6) Kavanagh, A.; Byrne, R.; Diamond, D.; Fraser, K. J. Stimuli Responsive Ionogels for Sensing Applications-An Overview. *Membranes (Basel)* **2012**, *2* (1), 16–39. <https://doi.org/10.3390/membranes2010016>.
- (7) Park, J.-M.; Lim, S.; Sun, J.-Y. Materials Development in Stretchable Iontronics. *Soft Matter* **2022**, *18* (35), 6487–6510. <https://doi.org/10.1039/D2SM00733A>.
- (8) Ehsan Kianfar. Ionic Liquids: Properties, Application, and Synthesis. *Fine Chemical Engineering* **2020**, 22–31. <https://doi.org/10.37256/fce.212021693>.
- (9) Wang, M.; Hu, J.; Dickey, M. D. Tough Ionogels: Synthesis, Toughening Mechanisms, and Mechanical Properties—A Perspective. *J Am Chem Soc* **2022**, *2* (12), 2645–2657. <https://doi.org/10.1021/jacsau.2c00489>.
- (10) Andrzejewska, E.; Marcinkowska, A.; Zgrzeba, A. Ionogels - Materials Containing Immobilized Ionic Liquids. *Polimery/Polymers* **2017**, *62* (5), 344–352. <https://doi.org/10.14314/polimery.2017.344>.
- (11) Ueki, T.; Watanabe, M. Macromolecules in Ionic Liquids: Progress, Challenges, and Opportunities. *Macromolecules* **2008**, *41* (11), 3739–3749. <https://doi.org/10.1021/ma800171k>.

- (12) Dai, S.; Ju, Y. H.; Gao, H. J.; Lin, J. S.; Pennycook, S. J.; Barnes, C. E. Preparation of Silica Aerogel Using Ionic Liquids as Solvents. *Chemical Communications* **2000**, No. 3, 243–244. <https://doi.org/10.1039/a907147d>.
- (13) Singh, M. P.; Singh, R. K.; Chandra, S. Ionic Liquids Confined in Porous Matrices: Physicochemical Properties and Applications. *Prog Mater Sci* **2014**, *64*, 73–120. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.03.001>.
- (14) Sultana, S.; Ahmed, K.; Jiwanti, P. K.; Wardhana, B. Y.; Shiblee, M. N. I. Ionic Liquid-Based Gels for Applications in Electrochemical Energy Storage and Conversion Devices: A Review of Recent Progress and Future Prospects. *Gels* **2022**, *8* (1). <https://doi.org/10.3390/gels8010002>.
- (15) Zhang, L.; Jiang, D.; Dong, T.; Das, R.; Pan, D.; Sun, C.; Wu, Z.; Zhang, Q.; Liu, C.; Guo, Z. Overview of Ionogels in Flexible Electronics. *Chemical Record* **2020**, *20* (9), 948–967. <https://doi.org/10.1002/tcr.202000041>.
- (16) Sahrash, R.; Siddiqa, A.; Razzaq, H.; Iqbal, T.; Qaisar, S. PVDF Based Ionogels: Applications towards Electrochemical Devices and Membrane Separation Processes. *Heliyon* **2018**, *4*, e00847. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018>.
- (17) Fukushima, T.; Kosaka, A.; Ishimura, Y.; Yamamoto, T.; Takigawa, T.; Ishii, N.; Aida, T. Molecular Ordering of Organic Molten Salts Triggered by Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science* **2003**, *300*, 2072–2074. <https://doi.org/10.1126/science.1082289>.
- (18) Faro, M.; Leonardi, A.; Morganti, D.; Conoci, S.; Fazio, B.; Irrera, A. Hybrid Platforms of Silicon Nanowires and Carbon Nanotubes in an Ionic Liquid Bucky Gel. *Molecules* **2022**, *27* (14), 4412. <https://doi.org/10.3390/molecules27144412>.
- (19) Marie, A.; Said, B.; Galarneau, A.; Stettner, T.; Balducci, A.; Bayle, M.; Humbert, B.; le Bideau, J. Silica Based Ionogels: Interface Effects with Aprotic and Protic Ionic Liquids with Lithium. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2020**, *22* (41), 24051–24058. <https://doi.org/10.1039/d0cp03599h>.
- (20) Chen, P.; Zhao, Z.; Zhang, G.; Jin, X.; Wang, L.-M.; Liu, Y. D. Silica-Based Ionogels Containing Imidazolium Ionic Liquids and Their Electrorheological Responses at Room and Elevated Temperatures. *Mater Today Commun* **2021**, *28*, 102532. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102532>.
- (21) Hyun, W. J.; Thomas, C. M.; Hersam, M. C. Nanocomposite Ionogel Electrolytes for Solid-State Rechargeable Batteries. *Adv Energy Mater* **2020**, *10* (36). <https://doi.org/10.1002/aenm.202002135>.

- (22) Liu, X.; He, B.; Wang, Z.; Tang, H.; Su, T.; Wang, Q. Tough Nanocomposite Ionogel-Based Actuator Exhibits Robust Performance. *Sci Rep* **2014**, *4* (1), 6673. <https://doi.org/10.1038/srep06673>.
- (23) Du, P.; Liu, S.; Wu, P.; Cai, C. Preparation and Characterization of Room Temperature Ionic Liquid/Single-Walled Carbon Nanotube Nanocomposites and Their Application to the Direct Electrochemistry of Heme-Containing Proteins/Enzymes. *Electrochim Acta* **2007**, *52* (23), 6534–6547. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.04.092>.
- (24) Mourad, E.; Fontaine, O. Redox Bucky Gels: Mixture of Carbon Nanotubes and Room Temperature Redox Ionic Liquids. *J Mater Chem A Mater* **2019**, *7* (21), 13382–13388. <https://doi.org/10.1039/c9ta01359h>.
- (25) Cole, J.; Syres, K. L. Ionic Liquids on Oxide Surfaces. *Journal of Physics Condensed Matter* **2022**, *34* (21), 213002. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ac5994>.
- (26) Wu, F.; Chen, N.; Chen, R.; Zhu, Q.; Qian, J.; Li, L. “Liquid-in-Solid” and “Solid-in-Liquid” Electrolytes with High Rate Capacity and Long Cycling Life for Lithium-Ion Batteries. *Chemistry of Materials* **2016**, *28* (3), 848–856. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04278>.
- (27) Vioux, A.; Coasne, B. From Ionogels to Biredox Ionic Liquids: Some Emerging Opportunities for Electrochemical Energy Storage and Conversion Devices. *Adv Energy Mater* **2017**, *7* (22). <https://doi.org/10.1002/aenm.201700883>.
- (28) Clement, N.; Kandasubramanian, B. 3D Printed Ionogels In Sensors. *Polymer-Plastics Technology and Materials* **2023**, *62* (5), 632–654. <https://doi.org/10.1080/25740881.2022.2126784>.
- (29) Kataoka, T.; Ishioka, Y.; Mizuhata, M.; Minami, H.; Maruyama, T. Highly Conductive Ionic-Liquid Gels Prepared with Orthogonal Double Networks of a Low-Molecular-Weight Gelator and Cross-Linked Polymer. *ACS Appl Mater Interfaces* **2015**, *7* (41), 23346–23352. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b07981>.
- (30) Minakuchi, N.; Hoe, K.; Yamaki, D.; Ten-No, S.; Nakashima, K.; Goto, M.; Mizuhata, M.; Maruyama, T. Versatile Supramolecular Gelators That Can Harden Water, Organic Solvents and Ionic Liquids. *Langmuir* **2012**, *28* (25), 9259–9266. <https://doi.org/10.1021/la301442f>.
- (31) Singh, W. P.; Koch, U.; Singh, R. S. Gelation of Ionic Liquids by Small-Molecule Gelators and Their Applications. *Soft Mater* **2020**, *18* (4), 386–410. <https://doi.org/10.1080/1539445X.2019.1697706>.

- (32) Ikeda, A.; Sonoda, K.; Ayabe, M.; Tamaru, S.; Nakashima, T.; Kimizuka, N.; Shinkai, S. Gelation of Ionic Liquids with a Low Molecular-Weight Gelator Showing Tgel above 100 °C. *Chem Lett* **2001**, *30* (11), 1154–1155. <https://doi.org/10.1246/cl.2001.1154>.
- (33) McNeice, P.; Zhao, Y.; Wang, J.; Donnelly, G. F.; Marr, P. C. Low Molecular Weight Gelators (LMWGs) for Ionic Liquids: The Role of Hydrogen Bonding and Sterics in the Formation of Stable Low Molecular Weight Ionic Liquid Gels. *Green Chemistry* **2017**, *19* (19), 4690–4697. <https://doi.org/10.1039/c7gc02053h>.
- (34) Horowitz, A. I.; Panzer, M. J. Poly(Dimethylsiloxane)-Supported Ionogels with a High Ionic Liquid Loading. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53* (37), 9780–9783. <https://doi.org/10.1002/anie.201405691>.
- (35) Li, W.; Pang, Y.; Liu, J.; Liu, G.; Wang, Y.; Xia, Y. A PEO-Based Gel Polymer Electrolyte for Lithium Ion Batteries. *RSC Adv* **2017**, *7* (38), 23494–23501. <https://doi.org/10.1039/c7ra02603j>.
- (36) Yap, Y. L.; You, A.; Teo, L.; Hanapei, H. Inorganic Filler Sizes Effect on Ionic Conductivity in Polyethylene Oxide (PEO) Composite Polymer Electrolyte. *Int J Electrochem Sci* **2013**, *8* (2), 2154–2163.
- (37) Xie, Z. L.; Jelić, A.; Wang, F. P.; Rabu, P.; Friedrich, A.; Beuermann, S.; Taubert, A. Transparent, Flexible, and Paramagnetic Ionogels Based on PMMA and the Iron-Based Ionic Liquid 1-Butyl-3-Methylimidazolium Tetrachloroferrate(II) [Bmim][FeCl₄]. *J Mater Chem* **2010**, *20* (42), 9543–9549. <https://doi.org/10.1039/c0jm01733g>.
- (38) Zehbe, K.; Kollosche, M.; Lardong, S.; Kelling, A.; Schilde, U.; Taubert, A. Ionogels Based on Poly(Methyl Methacrylate) and Metal-Containing Ionic Liquids: Correlation between Structure and Mechanical and Electrical Properties. *Int J Mol Sci* **2016**, *17* (3), 391. <https://doi.org/10.3390/ijms17030391>.
- (39) Ortega, P. F. R.; Trigueiro, J. P. C.; Silva, G. G.; Lavall, R. L. Improving Supercapacitor Capacitance by Using a Novel Gel Nanocomposite Polymer Electrolyte Based on Nanostructured SiO₂, PVDF and Imidazolium Ionic Liquid. *Electrochim Acta* **2016**, *188*, 809–817. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.056>.
- (40) Sato, T.; England, M. W.; Wang, L.; Urata, C.; Kakiuchida, H.; Hozumi, A. Polyurethane-Based Ionogels Exhibiting Durable Thermoresponsive Optical Behavior Under High-Temperature Conditions. *J Nanosci Nanotechnol* **2017**, *18* (1), 195–201. <https://doi.org/10.1166/jnn.2018.14609>.
- (41) Rachocki, A.; Andrzejewska, E.; Dembna, A.; Tritt-Goc, J. Translational Dynamics of Ionic Liquid Imidazolium Cations at Solid/Liquid Interface in Gel

- Polymer Electrolyte. *Eur Polym J* **2015**, *71*, 210–220. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.08.001>.
- (42) Stepniak, I.; Andrzejewska, E.; Dembna, A.; Galinski, M. Characterization and Application of N-Methyl-N-Propylpiperidinium Bis(Trifluoromethanesulfonyl)Imide Ionic Liquid-Based Gel Polymer Electrolyte Prepared in Situ by Photopolymerization Method in Lithium Ion Batteries. *Electrochim Acta* **2014**, *121*, 27–33. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.121>.
- (43) Stepniak, I.; Andrzejewska, E. Highly Conductive Ionic Liquid Based Ternary Polymer Electrolytes Obtained by in Situ Photopolymerisation. *Electrochim Acta* **2009**, *54* (24), 5660–5665. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.05.004>.
- (44) Chesnokov, S. A.; Zakharina, M. Y.; Shaplov, A. S.; Lozinskaya, E. I.; Malyshkina, I. A.; Abakumov, G. A.; Vidal, F.; Vygodskii, Y. S. Photopolymerization of Poly(Ethylene Glycol) Dimethacrylates: The Influence of Ionic Liquids on the Formulation and the Properties of the Resultant Polymer Materials. *J Polym Sci A Polym Chem* **2010**, *48* (11), 2388–2409. <https://doi.org/10.1002/pola.24008>.
- (45) Visentin, A. F.; Panzer, M. J. Poly(Ethylene Glycol) Diacrylate-Supported Ionogels with Consistent Capacitive Behavior and Tunable Elastic Response. *ACS Appl Mater Interfaces* **2012**, *4* (6), 2836–2839. <https://doi.org/10.1021/am300372n>.
- (46) Andrzejewska, E.; Stepniak, I. Highly Conductive Solid Polymer-(Ionic Liquid) Electrolytes Prepared by in Situ Photopolymerization. *Polimery* **2006**, *51* (11–12), 859–861. <https://doi.org/10.14314/polimery.2006.859>.
- (47) Kostag, M.; El Seoud, O. A. Sustainable Biomaterials Based on Cellulose, Chitin and Chitosan Composites - A Review. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications* **2021**, *2*, 100079. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carpta.2021.100079>.
- (48) Prasad, K.; Murakami, M.; Kaneko, Y.; Takada, A.; Nakamura, Y.; Kadokawa, J. Weak Gel of Chitin with Ionic Liquid, 1-Allyl-3-Methylimidazolium Bromide. *Int J Biol Macromol* **2009**, *45* (3), 221–225. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2009.05.004>.
- (49) Ye, Y.-S.; Rick, J.; Hwang, B.-J. Ionic Liquid Polymer Electrolytes. *J Mater Chem A Mater* **2013**, *1* (8), 2719–2743. <https://doi.org/10.1039/C2TA00126H>.
- (50) Khurana, S.; Chandra, A. Ion Conducting Polymer-Silica Hybrid Ionogels Obtained via Non-Aqueous Sol-Gel Route. *Solid State Ion* **2019**, *340*, 115027. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.115027>.

- (51) Fukushima, T.; Aida, T. Ionic Liquids for Soft Functional Materials with Carbon Nanotubes. *Chemistry – A European Journal* **2007**, *13* (18), 5048–5058. <https://doi.org/10.1002/chem.200700554>.
- (52) Chen, X.; Liang, L.; Hu, W.; Liao, H.; Zhang, Y. POSS Hybrid Poly(Ionic Liquid) Ionogel Solid Electrolyte for Flexible Lithium Batteries. *J Power Sources* **2022**, *542*, 231766. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231766>.
- (53) Lu, C.; Chen, X. Flexible and Electroactive Ionogel Graphene Composite Actuator. *Materials* **2020**, *13* (3), 656. <https://doi.org/10.3390/ma13030656>.
- (54) Donato, R. K.; Benvegnú, M. A.; Furlan, L. G.; Mauler, R. S.; Schrekker, H. S. Imidazolium Salts as Liquid Coupling Agents for the Preparation of Polypropylene-Silica Composites. *J Appl Polym Sci* **2010**, *116* (1), 304–307. <https://doi.org/10.1002/app.31531>.
- (55) Arya, A.; Sharma, A. L. Effect of Salt Concentration on Dielectric Properties of Li-Ion Conducting Blend Polymer Electrolytes. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2018**, *29* (20), 17903–17920. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9905-3>.
- (56) Yuan, J.; Antonietti, M. Poly(Ionic Liquid)s: Polymers Expanding Classical Property Profiles. *Polymer (Guildf)* **2011**, *52* (7), 1469–1482. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.01.043>.
- (57) Tang, J.; Tang, H.; Sun, W.; Radosz, M.; Shen, Y. Poly(Ionic Liquid)s as New Materials for CO₂ Absorption. *J Polym Sci A Polym Chem* **2005**, *43* (22), 5477–5489. <https://doi.org/10.1002/pola.21031>.
- (58) Zhang, W.; Yuan, J. Poly(1-Vinyl-1,2,4-Triazolium) Poly(Ionic Liquid)s: Synthesis and the Unique Behavior in Loading Metal Ions. *Macromol Rapid Commun* **2016**, *37* (14), 1124–1129. <https://doi.org/10.1002/marc.201600001>.
- (59) Wang, Z.; Zhang, J.; Liu, J.; Hao, S.; Song, H.; Zhang, J. 3D Printable, Highly Stretchable, Superior Stable Ionogels Based on Poly(Ionic Liquid) with Hyperbranched Polymers as Macro-Cross-Linkers for High-Performance Strain Sensors. *ACS Appl Mater Interfaces* **2021**, *13* (4), 5614–5624. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c21121>.
- (60) Taghavikish, M.; Subianto, S.; Gu, Y.; Sun, X.; Zhao, X. S.; Choudhury, N. R. A Poly(Ionic Liquid) Gel Electrolyte for Efficient All Solid Electrochemical Double-Layer Capacitor. *Sci Rep* **2018**, *8* (1), 10918. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-29028-y>.

- (61) Ono, T.; Ohta, M.; Sada, K. Ionic Polymers Act as Polyelectrolytes in Nonpolar Media. *ACS Macro Lett* **2012**, *1* (11), 1270–1273. <https://doi.org/10.1021/mz3002879>.
- (62) Marcilla, R.; Blazquez, J.; Rodriguez, J.; Pomposo, J.; Mecerreyes, D. Tuning the Solubility of Polymerized Ionic Liquids by Simple Anion-exchange Reactions. *J Polym Sci A Polym Chem* **2004**, *42*, 208–212. <https://doi.org/10.1002/pola.11015>.
- (63) Juger, J.; Vancaeyzeele, C.; Plesse, C.; Nguyen, G. M. T.; Ribeiro, F. B.; Teyssié, D.; Vidal, F. Polymeric Ionic Liquid Based Interpenetrating Polymer Network for All-Solid Self-Standing Polyelectrolyte Material. *Eur Polym J* **2018**, *106*, 257–265. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.07.029>.
- (64) Ohno, H. Design of Ion Conductive Polymers Based on Ionic Liquids. *Macromol Symp* **2007**, *249–250*, 551–556. <https://doi.org/10.1002/masy.200750435>.
- (65) Mecerreyes, D. Polymeric Ionic Liquids: Broadening the Properties and Applications of Polyelectrolytes. *Progress in Polymer Science (Oxford)* **2011**, *36* (12), 1629–1648. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.05.007>.
- (66) Tarnacka, M.; Chrobok, A.; Matuszek, K.; Neugebauer, D.; Bielas, R.; Golba, S.; Wolnica, K.; Dulski, M.; Kaminski, K.; Paluch, M. Studies on the Radical Polymerization of Monomeric Ionic Liquids: Nanostructure Ordering as a Key Factor Controlling the Reaction and Properties of Nascent Polymers. *Polym Chem* **2016**, *7* (41), 6363–6374. <https://doi.org/10.1039/c6py01274d>.
- (67) Nakajima, H.; Ohno, H. Preparation of Thermally Stable Polymer Electrolytes from Imidazolium-Type Ionic Liquid Derivatives. *Polymer (Guildf)* **2005**, *46* (25), 11499–11504. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.10.005>.
- (68) Yoshizawa, M.; Ogihara, W.; Ohno, H. Novel Polymer Electrolytes Prepared by Copolymerization of Ionic Liquid Monomers. *Polym Adv Technol* **2002**, *13* (8), 589–594. <https://doi.org/10.1002/pat.261>.
- (69) Hirao, M.; Ito, K.; Ohno, H. Preparation and Polymerization of New Organic Molten Salts; N-Alkylimidazolium Salt Derivatives. *Electrochim Acta* **2000**, *45* (8–9), 1291–1294. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00334-5](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00334-5).
- (70) Ogihara, W.; Washiro, S.; Nakajima, H.; Ohno, H. Effect of Cation Structure on the Electrochemical and Thermal Properties of Ion Conductive Polymers Obtained from Polymerizable Ionic Liquids. *Electrochim Acta* **2006**, *51* (13), 2614–2619. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.07.043>.
- (71) Bara, J. E.; Gabriel, C. J.; Hatakeyama, E. S.; Carlisle, T. K.; Lessmann, S.; Noble, R. D.; Gin, D. L. Improving CO₂ Selectivity in Polymerized Room-Temperature Ionic Liquid Gas Separation Membranes through Incorporation of Polar

- Substituents. *J Memb Sci* **2008**, *321* (1), 3–7. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.12.033>.
- (72) Atlaskina, M. E.; Kazarina, O. v; Mochalova, A. E.; Vorotyntsev, I. v. Synthesis of Monomeric Ionic Liquids Based on 4-Vinylbenzyl Chloride as Precursors of a Material for the Selective Layer of Gas Separation Membranes. *Membranes and Membrane Technologies* **2021**, *3* (1), 36–42. <https://doi.org/10.1134/S2517751621010030>.
- (73) Alexandre, S. A.; Silva, G. G.; Santamaría, R.; Trigueiro, J. P. C.; Lavall, R. L. A Highly Adhesive PIL/IL Gel Polymer Electrolyte for Use in Flexible Solid State Supercapacitors. *Electrochim Acta* **2019**, *299*, 789–799. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.01.029>.
- (74) Ohno, H.; Yoshizawa, M.; Ogihara, W. Development of New Class of Ion Conductive Polymers Based on Ionic Liquids. *Electrochim Acta* **2004**, *50* (2), 255–261. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.01.091>.
- (75) Ogihara, W.; Suzuki, N.; Nakamura, N.; Ohno, H. Electrochemical and Spectroscopic Analyses of Lithium Ion Conductive Polymers Prepared by the Copolymerization of Ionic Liquid Monomer with Lithium Salt Monomer. *Polym J* **2006**, *38* (2), 117–121. <https://doi.org/10.1295/polymj.38.117>.
- (76) Washiro, S.; Yoshizawa, M.; Nakajima, H.; Ohno, H. Highly Ion Conductive Flexible Films Composed of Network Polymers Based on Polymerizable Ionic Liquids. *Polymer (Guildf)* **2004**, *45* (5), 1577–1582. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.01.003>.
- (77) Yoshizawa, M.; Hirao, M.; Ito-Akita, K.; Ohno, H. Ion Conduction in Zwitterionic-Type Molten Salts and Their Polymers. *J Mater Chem* **2001**, *11* (4), 1057–1062. <https://doi.org/10.1039/b101079o>.
- (78) Pähako-Esko, K.; Timusk, M.; Saal, K.; Lähmus, R.; Kink, I.; Mäeorg, U. Increased Conductivity of Polymerized Ionic Liquids through the Use of a Nonpolymerizable Ionic Liquid Additive. *J Mater Res* **2013**, *28* (22), 3086–3093. <https://doi.org/10.1557/jmr.2013.330>.
- (79) Noda, A.; Watanabe, M. Highly Conductive Polymer Electrolytes Prepared by in Situ Polymerization of Vinyl Monomers in Room Temperature Molten Salts. *Electrochim Acta* **2000**, *45* (8–9), 1265–1270. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00330-8](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00330-8).
- (80) Susan, M. A. B. H.; Kaneko, T.; Noda, A.; Watanabe, M. Ion Gels Prepared by in Situ Radical Polymerization of Vinyl Monomers in an Ionic Liquid and Their Characterization as Polymer Electrolytes. *J Am Chem Soc* **2005**, *127* (13), 4976–4983. <https://doi.org/10.1021/ja045155b>.

- (81) Tehfe, M. A.; Louradour, F.; Lalevée, J.; Fouassier, J. P. Photopolymerization Reactions: On the Way to a Green and Sustainable Chemistry. *Applied Sciences* **2013**, *3* (2), 490–514. <https://doi.org/10.3390/app3020490>.
- (82) Dubé, M. A.; Salehpour, S. Applying the Principles of Green Chemistry to Polymer Production Technology. *Macromol React Eng* **2014**, *8* (1), 7–28. <https://doi.org/10.1002/mren.201300103>.
- (83) Andrzejewska, E. Photopolymerization Kinetics of Multifunctional Monomers. *Prog Polym Sci* **2001**, *26* (4), 605–665. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00004-1](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00004-1).
- (84) Andrzejewska, E.; Marcinkowska, A.; Podgorska, M.; Stepniak, I.; Robakowska, M. Fotopolimeryzacja: Nowe Badania, Nowe Materiały. *Polimery -Warsaw-* **2009**, *54*, 327–333.
- (85) Hoyle, C. E.; Lee, T. Y.; Roper, T. Thiol-Ene: Chemistry of the Past with Promise for the Future. *J Polym Sci A Polym Chem* **2004**, *42* (21), 5301–5338. <https://doi.org/10.1002/pola.20366>.
- (86) Morgan, C. R.; Magnotta, F.; Ketley, A. D. Thiol/Ene Photocurable Polymers. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1977**, *15*, 627–645. <https://doi.org/10.1002/pol.1977.170150311>.
- (87) Zhong, Y.; Nguyen, G. T. M.; Plesse, C.; Vidal, F.; Jager, E. W. H. Highly Conductive, Photolithographically Patternable Ionogels for Flexible and Stretchable Electrochemical Devices. *ACS Appl Mater Interfaces* **2018**, *10* (25), 21601–21611. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b03537>.
- (88) Ahmed, K.; Naga, N.; Kawakami, M.; Furukawa, H. Extremely Soft, Conductive, and Transparent Ionic Gels by 3D Optical Printing. *Macromol Chem Phys* **2018**, *219* (24), 1800216. <https://doi.org/10.1002/macp.201800216>.
- (89) Zgrzeba, A.; Andrzejewska, E.; Marcinkowska, A. Ionic Liquid-Containing Ionogels by Thiol-Ene Photopolymerization. Kinetics and Solvent Effect. *RSC Adv* **2015**, *5* (121), 100354–100361. <https://doi.org/10.1039/c5ra21254e>.
- (90) Cramer, N. B.; Bowman, C. N. Kinetics of Thiol-Ene and Thiol-Acrylate Photopolymerizations with Real-Time Fourier Transform Infrared. *J Polym Sci A Polym Chem* **2001**, *39* (19), 3311–3319. <https://doi.org/10.1002/pola.1314>.
- (91) Cramer, N. B.; Bowman, C. N. Thiol-ene and Thiol-yne Chemistry in Ideal Network Synthesis. In *Thiol-X Chemistries in Polymer and Materials Science*; The Royal Society of Chemistry, 2013; pp 1–27. <https://doi.org/10.1039/9781849736961-00001>.

- (92) Posner, T. Beiträge Zur Kenntniss Der Ungesättigten Verbindungen. II. Ueber Die Addition von Mercaptanen an Ungesättigte Kohlenwasserstoffe. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **2006**, *38*, 646–657. <https://doi.org/10.1002/cber.190503801106>.
- (93) v. Braun, J.; Murjahn, R. Haftfestigkeit Organischer Reste (IV). *Eur J Inorg Chem* **1926**, *59* (6), 1202–1209. <https://doi.org/10.1002/cber.19260590621>.
- (94) Griesbaum, K. Problems and Possibilities of the Free-Radical Addition of Thiols to Unsaturated Compounds. *Angewandte Chemie* **1970**, *9*, 273–287. <https://doi.org/10.1002/anie.197002731>.
- (95) Llorente, O.; Agirre, A.; Calvo, I.; Olasso, M.; Tomovska, R.; Sardon, H. Exploring the Advantages of Oxygen-Tolerant Thiol-Ene Polymerization over Conventional Acrylate Free Radical Photopolymerization Processes for Pressure-Sensitive Adhesives. *Polym J* **2021**, *53* (11), 1195–1204. <https://doi.org/10.1038/s41428-021-00520-z>.
- (96) Whitely, M. E.; Robinson, J. L.; Stuebben, M. C.; Pearce, H. A.; McEnery, M. A. P.; Cosgriff-Hernandez, E. Prevention of Oxygen Inhibition of PolyHIPE Radical Polymerization Using a Thiol-Based Cross-Linker. *ACS Biomater Sci Eng* **2017**, *3* (3), 409–419. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.6b00663>.
- (97) Decker, C. Kinetic Study and New Applications of UV Radiation Curing. *Macromol Rapid Commun* **2002**, *23* (18), 1067–1093. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/marc.200290014>.
- (98) Szmant, H. H.; Mata, A. J.; Namis, A. J.; Panthanickal, A. M. The Thiol-Olefin Co-Oxidation (TOCO) Reaction—IV: Temperature Effects on Product Distribution in the Toco Reaction of Indene and Aromatic Thiols. *Tetrahedron* **1976**, *32* (22), 2665–2680. [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(76\)80104-4](https://doi.org/10.1016/0040-4020(76)80104-4).
- (99) KHARASCH, M. S.; NUDENBERG, W.; MANTELL, G. J. REACTIONS OF ATOMS AND FREE RADICALS IN SOLUTION. XXV. THE REACTIONS OF OLEFINS WITH MERCAPTANS IN THE PRESENCE OF OXYGEN¹. *J Org Chem* **1951**, *16* (4), 524–532. <https://doi.org/10.1021/jo01144a005>.
- (100) Wutticharoenwong, K.; Soucek, M. D. Influence of the Thiol Structure on the Kinetics of Thiol-Ene Photopolymerization with Time-Resolved Infrared Spectroscopy. *Macromol Mater Eng* **2008**, *293* (1), 45–56. <https://doi.org/10.1002/mame.200700175>.
- (101) Lowe, A. B. Thiol-Ene “Click” Reactions and Recent Applications in Polymer and Materials Synthesis. *Polym Chem* **2010**, *1* (1), 17–36. <https://doi.org/10.1039/b9py00216b>.

- (102) Sinha, A. K.; Equbal, D. Thiol–Ene Reaction: Synthetic Aspects and Mechanistic Studies of an Anti-Markovnikov-Selective Hydrothiolation of Olefins. *Asian J Org Chem* **2019**, *8* (1), 32–47. <https://doi.org/10.1002/ajoc.201800639>.
- (103) Hoyle, C. E.; Bowman, C. N. Thiol-Ene Click Chemistry. *Angewandte Chemie - International Edition* **2010**, *49* (9), 1540–1573. <https://doi.org/10.1002/anie.200903924>.
- (104) Hoyle, C. E.; Lowe, A. B.; Bowman, C. N. Thiol-Click Chemistry: A Multifaceted Toolbox for Small Molecule and Polymer Synthesis. *Chem Soc Rev* **2010**, *39* (4), 1355–1387. <https://doi.org/10.1039/b901979k>.
- (105) Nair, D. P.; Podgórski, M.; Chatani, S.; Gong, T.; Xi, W.; Fenoli, C. R.; Bowman, C. N. The Thiol-Michael Addition Click Reaction: A Powerful and Widely Used Tool in Materials Chemistry. *Chemistry of Materials* **2014**, *26* (1), 724–744. <https://doi.org/10.1021/cm402180t>.
- (106) Liu, Y.; Hou, W.; Sun, H.; Cui, C.; Zhang, L.; Jiang, Y.; Wu, Y.; Wang, Y.; Li, J.; Sumerlin, B. S.; Liu, Q.; Tan, W. Thiol-Ene Click Chemistry: A Biocompatible Way for Orthogonal Bioconjugation of Colloidal Nanoparticles. *Chem Sci* **2017**, *8* (9), 6182–6187. <https://doi.org/10.1039/c7sc01447c>.
- (107) Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40* (11), 2004–2021. [https://doi.org/https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010601\)40:11<2004::AID-ANIE2004>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010601)40:11<2004::AID-ANIE2004>3.0.CO;2-5).
- (108) Li, Q.; Zhou, H.; Hoyle, C. E. The Effect of Thiol and Ene Structures on Thiol-Ene Networks: Photopolymerization, Physical, Mechanical and Optical Properties. *Polymer (Guildf)* **2009**, *50* (10), 2237–2245. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.03.026>.
- (109) Roper, T.; Guymon, C. A.; Jönsson, E.; Hoyle, C. Influence of the Alkene Structure on the Mechanism and Kinetics of Thiol–Alkene Photopolymerizations with Real-time Infrared Spectroscopy. *J Polym Sci A Polym Chem* **2004**, *42*, 6283–6298. <https://doi.org/10.1002/pola.20452>.
- (110) Kharasch, M. S.; Read, A. T.; Mayo, F. R. The Peroxide Effect in the Addition of Reagents to Unsaturated Compounds. XVI. The Addition of Thioglycolic Acid to Styrene and Isobutylene. *Chem Ind* **1938**, *57*, 752.
- (111) Zonca, M. R.; Falk, B.; Crivello, J. V. LED-Induced Thiol-Ene Photopolymerizations. *Journal of Macromolecular Science, Part A* **2004**, *41* (7), 741–756. <https://doi.org/10.1081/MA-120037340>.

- (112) Marvel, C. S.; Chambers, R. R. Polyalkylene Sulfides from Diolefins and Dimercaptans. *J Am Chem Soc* **1948**, *70* (3), 993–998. <https://doi.org/10.1021/ja01183a029>.
- (113) Cramer, N. B.; Reddy, S. K.; Cole, M.; Hoyle, C.; Bowman, C. N. Initiation and Kinetics of Thiol-Ene Photopolymerizations without Photoinitiators. *J Polym Sci A Polym Chem* **2004**, *42* (22), 5817–5826. <https://doi.org/10.1002/pola.20419>.
- (114) Reddy, S. K.; Cramer, N. B.; O'Brien, A. K.; Cross, T.; Raj, R.; Bowman, C. N. Rate Mechanisms of a Novel Thiol-Ene Photopolymerization Reaction. *Macromol Symp* **2004**, *206*, 361–374. <https://doi.org/10.1002/masy.200450228>.
- (115) Lee, T. Y.; Smith, Z.; Reddy, S. K.; Cramer, N. B.; Bowman, C. N. Thiol-Allyl Ether-Methacrylate Ternary Systems. Polymerization Mechanism. *Macromolecules* **2007**, *40* (5), 1466–1472. <https://doi.org/10.1021/ma062494b>.
- (116) Şahin, M.; Ayalur Karunakaran, S.; Manhart, J.; Wolfahrt, M.; Kern, W.; Schlögl, S. Thiol-Ene versus Binary Thiol-Acrylate Chemistry: Material Properties and Network Characteristics of Photopolymers. *Adv Eng Mater* **2017**, *19* (4), 1600620. <https://doi.org/10.1002/adem.201600620>.
- (117) Chiou, B.-S.; Khan, S. A. Real-Time FTIR and in Situ Rheological Studies on the UV Curing Kinetics of Thiol-Ene Polymers. *Macromolecules* **1997**, *30* (23), 7322–7328. <https://doi.org/10.1021/ma9708656>.
- (118) Cook, W. D.; Chausson, S.; Chen, F.; le Pluart, L.; Bowman, C. N.; Scott, T. F. Photopolymerization Kinetics, Photorheology and Photoplasticity of Thiol-Ene-Allylic Sulfide Networks. *Polym Int* **2008**, *57* (3), 469–478. <https://doi.org/10.1002/pi.2357>.
- (119) Cramer, N. B.; Reddy, S. K.; O'Brien, A. K.; Bowman, C. N. Thiol - Ene Photopolymerization Mechanism and Rate Limiting Step Changes for Various Vinyl Functional Group Chemistries. *Macromolecules* **2003**, *36* (21), 7964–7969. <https://doi.org/10.1021/ma034667s>.
- (120) Reddy, S. K.; Cramer, N. B.; Bowman, C. N. Thiol-Vinyl Mechanisms. 1. Termination and Propagation Kinetics in Thiol-Ene Photopolymerizations. *Macromolecules* **2006**, *39* (10), 3673–3680. <https://doi.org/10.1021/ma060008e>.
- (121) Reddy, S. K.; Cramer, N. B.; Bowman, C. N. Thiol-Vinyl Mechanisms. 2. Kinetic Modeling of Ternary Thiol-Vinyl Photopolymerizations. *Macromolecules* **2006**, *39* (10), 3681–3687. <https://doi.org/10.1021/ma0600097>.
- (122) Song, J.; Chen, L.; Wang, Y.; Chen, W.; Wang, R. Kinetics of UV Curable Alkyl 3-Mercaptopropionate-Vinyl Silizane. *Frontiers of Chemical Engineering in China* **2008**, *2* (4), 390–395. <https://doi.org/10.1007/s11705-008-0080-6>.

- (123) Northrop, B. H.; Coffey, R. N. Thiol-Ene Click Chemistry: Computational and Kinetic Analysis of the Influence of Alkene Functionality. *J Am Chem Soc* **2012**, *134* (33), 13804–13817. <https://doi.org/10.1021/ja305441d>.
- (124) Denisov, E.; Chatgililoglu, C.; Shestakov, A.; Denisova, T. Rate Constants and Transition-State Geometry of Reactions of Alkyl, Alkoxy, and Peroxyl Radicals with Thiols. *Int J Chem Kinet* **2009**, *41* (4), 284–293. <https://doi.org/10.1002/kin.20404>.
- (125) Long, K. F.; Bongiardina, N. J.; Mayordomo, P.; Olin, M. J.; Ortega, A. D.; Bowman, C. N. Effects of 1°, 2°, and 3° Thiols on Thiol–Ene Reactions: Polymerization Kinetics and Mechanical Behavior. *Macromolecules* **2020**, *53* (14), 5805–5815. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c00369>.
- (126) Arshady, R. Suspension, Emulsion, and Dispersion Polymerization: A Methodological Survey. *Colloid Polym Sci* **1992**, *270* (8), 717–732. <https://doi.org/10.1007/BF00776142>.
- (127) Marcinkowska, A.; Zgrzeba, A.; Andrzejewska, E. Thiol-Ene Photopolymerization of Allyl Diene in Imidazolium-Based Ionic Liquids. *Przemysl Chemiczny* **2013**, *92*, 1630–1632.
- (128) Kawaguchi, S.; Ito, K. Dispersion Polymerization. *Advances in Polymer Science* **2005**, *175*, 299–328. <https://doi.org/10.1007/b100118>.
- (129) Minami, H.; Yoshida, K.; Okubo, M. Preparation of Polystyrene Particles by Dispersion Polymerization in an Ionic Liquid. *Macromol Rapid Commun* **2008**, *29* (7), 567–572. <https://doi.org/10.1002/marc.200700810>.
- (130) Jiang, S.; Sudol, E. D.; Dimonie, V. L.; El-Aasser, M. S. Dispersion Polymerization of Methyl Methacrylate: Effect of Stabilizer Concentration. *J Appl Polym Sci* **2008**, *107* (4), 2453–2458. <https://doi.org/10.1002/app.27288>.
- (131) Sudol, E. D. Dispersion Polymerization. In *Polymeric Dispersions: Principles and Applications*; Asua, J. M., Ed.; Springer Netherlands: Dordrecht, 1997; pp 141–153. https://doi.org/10.1007/978-94-011-5512-0_10.
- (132) Wang, C.; Zhang, X.; Podgórski, M.; Xi, W.; Shah, P.; Stansbury, J.; Bowman, C. N. Monodispersity/Narrow Polydispersity Cross-Linked Microparticles Prepared by Step-Growth Thiol-Michael Addition Dispersion Polymerizations. *Macromolecules* **2015**, *48* (23), 8461–8470. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b02146>.
- (133) Jiang, K.; Liu, Y.; Yan, Y.; Wang, S.; Liu, L.; Yang, W. Combined Chain- and Step-Growth Dispersion Polymerization toward PSt Particles with Soft, Clickable

- Patches. *Polym Chem* **2017**, *8* (8), 1404–1416. <https://doi.org/10.1039/c6py02094a>.
- (134) Bounds, C. O.; Goetter, R.; Pojman, J. A.; Vandersall, M. Preparation and Application of Microparticles Prepared via the Primary Amine-Catalyzed Michael Addition of a Trithiol to a Triacrylate. *J Polym Sci A Polym Chem* **2012**, *50* (3), 409–422. <https://doi.org/10.1002/pola.25032>.
- (135) Tan, J.; Li, C.; de Bruycker, K.; Zhang, G.; Gu, J.; Zhang, Q. Recyclable Cross-Linked Hydroxythioether Particles with Tunable Structures: Via Robust and Efficient Thiol-Epoxy Dispersion Polymerizations. *RSC Adv* **2017**, *7* (82), 51763–51772. <https://doi.org/10.1039/c7ra10481b>.
- (136) Wang, C.; Podgórski, M.; Bowman, C. N. Monodisperse Functional Microspheres from Step-Growth “Click” Polymerizations: Preparation, Functionalization and Implementation. *Mater Horiz* **2014**, *1* (5), 535–539. <https://doi.org/10.1039/c4mh00082j>.
- (137) Alimohammadi, F.; Wang, C.; Durham, O. Z.; Norton, H. R.; Bowman, C. N.; Shipp, D. A. Radical Mediated Thiol-Ene/Yne Dispersion Polymerizations. *Polymer (Guildf)* **2016**, *105*, 180–186. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.10.016>.
- (138) Minami, H.; Kimura, A.; Kinoshita, K.; Okubo, M. Preparation of Poly(Acrylic Acid) Particles by Dispersion Polymerization in an Ionic Liquid. *Langmuir* **2010**, *26* (9), 6303–6307. <https://doi.org/10.1021/la904115s>.
- (139) Minami, H.; Yoshida, K.; Okubo, M. Preparation of Composite Polymer Particles by Seeded Dispersion Polymerization in Ionic Liquids. *Macromol Symp* **2009**, *281* (1), 54–60. <https://doi.org/10.1002/masy.200950707>.
- (140) Chiappe, C.; Pieraccini, D. Ionic Liquids: Solvent Properties and Organic Reactivity. *J Phys Org Chem* **2005**, *18* (4), 275–297. <https://doi.org/10.1002/poc.863>.
- (141) Ghandi, K. A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications. *Green and Sustainable Chemistry* **2014**, *04* (01), 44–53. <https://doi.org/10.4236/gsc.2014.41008>.
- (142) Pernak, J. Ionic Liquids. Compounds for the 21st Century. *Przemysl Chemiczny* **2003**, *82*, 521–524.
- (143) Hayes, R.; Warr, G. G.; Atkin, R. Structure and Nanostructure in Ionic Liquids. *Chem Rev* **2015**, *115* (13), 6357–6426. <https://doi.org/10.1021/cr500411q>.

- (144) Silva, W.; Zanatta, M.; Ferreira, A. S.; Corvo, M. C.; Cabrita, E. J. Revisiting Ionic Liquid Structure-property Relationship: A Critical Analysis. *Int J Mol Sci* **2020**, *21* (20), 1–37. <https://doi.org/10.3390/ijms21207745>.
- (145) Galiński, M.; Lewandowski, A.; Stepniak, I. Ionic Liquids as Electrolytes. *Electrochim Acta* **2006**, *51* (26), 5567–5580. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.03.016>.
- (146) Greer, A. J.; Jacquemin, J.; Hardacre, C. Industrial Applications of Ionic Liquids. *Molecules* **2020**, *25* (21), 5207. <https://doi.org/10.3390/molecules25215207>.
- (147) Plechkova, N. V.; Seddon, K. R. Applications of Ionic Liquids in the Chemical Industry. *Chem Soc Rev* **2008**, *37* (1), 123–150. <https://doi.org/10.1039/b006677j>.
- (148) Singh, G.; Kumar, A. Ionic Liquids: Physico-Chemical, Solvent Properties and Their Applications in Chemical Processes. *Indian Journal of Chemistry - Section A Inorganic, Physical, Theoretical and Analytical Chemistry* **2008**, *47*, 495–503.
- (149) Shimizu, K.; Costa Gomes, M. F.; Pádua, A. A. H.; Rebelo, L. P. N.; Canongia Lopes, J. N. Three Commentaries on the Nano-Segregated Structure of Ionic Liquids. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2010**, *946* (1–3), 70–76. <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2009.11.034>.
- (150) Welton, T. Ionic Liquids: A Brief History. *Biophys Rev* **2018**, *10* (3), 691–706. <https://doi.org/10.1007/s12551-018-0419-2>.
- (151) Walden P. Molecular Weights and Electrical Conductivity of Several Fused Salts. *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg)* **1914**, *1800*, 405–422.
- (152) Hurley, F. H.; Wier, T. P. Electrodeposition of Metals from Fused Quaternary Ammonium Salts. *J Electrochem Soc* **1951**, *98* (5), 203. <https://doi.org/10.1149/1.2778132>.
- (153) Welton, T. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chem Rev* **1999**, *99* (8), 2071–2084. <https://doi.org/10.1021/cr980032t>.
- (154) Wilkes, J. S.; Levisky, J. A.; Wilson, R. A.; Hussey, C. L. Dialkylimidazolium Chloroaluminate Melts: A New Class of Room-Temperature Ionic Liquids for Electrochemistry, Spectroscopy and Synthesis. *Inorg Chem* **1982**, *13*, 1263–1264.
- (155) Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J. Air and Water Stable 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Based Ionic Liquids. *J Chem Soc Chem Commun* **1992**, No. 13, 965–967. <https://doi.org/10.1039/C39920000965>.
- (156) Wilkes, J. S. A Short History of Ionic Liquids - From Molten Salts to Neoteric Solvents. *Green Chemistry* **2002**, *4* (2), 73–80. <https://doi.org/10.1039/b110838g>.

- (157) Llaver, M.; Fiorentini, E. F.; Quintas, P. Y.; Oviedo, M. N.; Botella Arenas, M. B.; Wuilloud, R. G. Task-Specific Ionic Liquids: Applications in Sample Preparation and the Chemistry behind Their Selectivity. *Advances in Sample Preparation* **2022**, *1*, 100004. <https://doi.org/10.1016/j.sampre.2022.100004>.
- (158) Mandal, B.; Ghosh, S.; Basu, B. Task-Specific Properties and Prospects of Ionic Liquids in Cross-Coupling Reactions. *Top Curr Chem* **2019**, *377* (6). <https://doi.org/10.1007/s41061-019-0255-2>.
- (159) Ferraz, R.; Teixeira, V.; Rodrigues, D.; Fernandes, R.; Prudêncio, C.; Noronha, J. P.; Petrovski, Ž.; Branco, L. C. Antibacterial Activity of Ionic Liquids Based on Ampicillin against Resistant Bacteria. *RSC Adv* **2014**, *4* (9), 4301–4307. <https://doi.org/10.1039/c3ra44286a>.
- (160) Davis, J. H. Task-Specific Ionic Liquids. *Chem Lett* **2004**, *33* (9), 1072–1077. <https://doi.org/10.1246/cl.2004.1072>.
- (161) Wojcieszak, M.; Kaczmarek, D.; Krzyżlak, K.; Siarkiewicz, A.; Klejdysz, T.; Materna, K. Surface Properties of Dicationic Ionic Liquids and Correlation with Biological Activity. *Tenside Surfactants Detergents* **2022**, *59*. <https://doi.org/10.1515/tsd-2022-2431>.
- (162) Lee, S. G. Functionalized Imidazolium Salts for Task-Specific Ionic Liquids and Their Applications. *Chemical Communications* **2006**, No. 10, 1049–1063. <https://doi.org/10.1039/b514140k>.
- (163) Vekariya, R. L. A Review of Ionic Liquids: Applications towards Catalytic Organic Transformations. *J Mol Liq* **2017**, *227*, 44–60. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.123>.
- (164) Häckl, K.; Kunz, W. Some Aspects of Green Solvents. *Comptes Rendus Chimie* **2018**, *21* (6), 572–580. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.03.010>.
- (165) Bashir, F.; Muhammad, N.; Khan, N. H.; Rahim, A.; Ahamad, P.; Khan, A. S.; Ullah, Z.; Samie, M. Chapter 10 - Ionic Liquids as a Green Solvents for Drugs or as an Active Pharmaceutical Ingredient. In *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science*; Inamuddin, Boddula, R., Ahamed, M. I., Asiri, A. M., Eds.; Elsevier, 2021; pp 193–209. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819721-9.00004-2>.
- (166) Menshutkin, N. Beiträge Zur Kenntnis Der Affinitätskoeffizienten Der Alkylhaloide Und Der Organischen Amine. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1890**, *5U* (1), 589–600. <https://doi.org/doi:10.1515/zpch-1890-0546>.

- (167) Bini, R.; Chiappe, C.; Pomelli, C. S.; Parisi, B. Effect of Ionic Liquids on the Menschutkin Reaction: An Experimental and Theoretical Study. *Journal of Organic Chemistry* **2009**, *74* (22), 8522–8530. <https://doi.org/10.1021/jo9009408>.
- (168) Mirzaei, Y. R.; Twamley, B.; Shreeve, J. M. Syntheses of 1-Alkyl-1,2,4-Triazoles and the Formation of Quaternary 1-Alkyl-4-Polyfluoroalkyl-1,2,4-Triazolium Salts Leading to Ionic Liquids. *Journal of Organic Chemistry* **2002**, *67* (26), 9340–9345. <https://doi.org/10.1021/jo026350g>.
- (169) Kim, D. J.; Oh, K. H.; Park, J. K. A General and Direct Synthesis of Imidazolium Ionic Liquids Using Orthoesters. *Green Chemistry* **2014**, *16* (9), 4098–4101. <https://doi.org/10.1039/c4gc00684d>.
- (170) Dinarès, I.; Garcia de Miguel, C.; Ibáñez, A.; Mesquida, N.; Alcalde, E. Imidazolium Ionic Liquids: A Simple Anion Exchange Protocol. *Green Chemistry* **2009**, *11* (10), 1507–1510. <https://doi.org/10.1039/b915743n>.
- (171) Gordon, C. M.; Muldoon, M. J.; Wagner, M.; Hilgers, C.; Davis Jr., J. H.; Wasserscheid, P. Synthesis and Purification. In *Ionic Liquids in Synthesis*; John Wiley & Sons, Ltd, 2007; pp 7–55. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9783527621194.ch2>.
- (172) Clare, B.; Sirwardana, A.; MacFarlane, D. R. Synthesis, Purification and Characterization of Ionic Liquids. In *Ionic Liquids*; Kirchner, B., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2010; pp 1–40. https://doi.org/10.1007/128_2008_31.
- (173) Fang, D.; Cheng, J.; Gong, K.; Shi, Q. R.; Zhou, X. L.; Liu, Z. L. A Green and Novel Procedure for the Preparation of Ionic Liquid. *J Fluor Chem* **2008**, *129* (2), 108–111. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2007.09.004>.
- (174) Hajipour, A. R.; Rafiee, F. Recent Progress in Ionic Liquids and Their Applications in Organic Synthesis. *Org Prep Proced Int* **2015**, *47* (4), 249–308. <https://doi.org/10.1080/00304948.2015.1052317>.
- (175) Singh, S. K.; Savoy, A. W. Ionic Liquids Synthesis and Applications: An Overview. *J Mol Liq* **2020**, *297*, 112038. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112038>.
- (176) Wasserscheid, P.; Keim, W. Ionic Liquids—New “Solutions” for Transition Metal Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, *39* (21), 3772–3789. [https://doi.org/https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20001103\)39:21<3772::AID-ANIE3772>3.0.CO;2-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1002/1521-3773(20001103)39:21<3772::AID-ANIE3772>3.0.CO;2-5).
- (177) Zhao, H. Current Studies on Some Physical Properties of Ionic Liquids. *Phys Chem Liquids* **2003**, *41* (6), 545–557. <https://doi.org/10.1080/003191031000117319>.

- (178) Maton, C.; de Vos, N.; Stevens, C. v. Ionic Liquid Thermal Stabilities: Decomposition Mechanisms and Analysis Tools. *Chem Soc Rev* **2013**, *42* (13), 5963–5977. <https://doi.org/10.1039/c3cs60071h>.
- (179) Ueno, K.; Tokuda, H.; Watanabe, M. Ionicity in Ionic Liquids: Correlation with Ionic Structure and Physicochemical Properties. *Phys Chem Chem Phys* **2010**, *12* (8), 1649–1658. <https://doi.org/10.1039/B921462N>.
- (180) Fernandes, A. M.; Rocha, M. A. A.; Freire, M. G.; Marrucho, I. M.; Coutinho, J. A. P.; Santos, L. M. N. B. F. Evaluation of Cation-Anion Interaction Strength in Ionic Liquids. *Journal of Physical Chemistry B* **2011**, *115* (14), 4033–4041. <https://doi.org/10.1021/jp201084x>.
- (181) Tsuzuki, S.; Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Watanabe, M. Magnitude and Directionality of Interaction in Ion Pairs of Ionic Liquids: Relationship with Ionic Conductivity. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109* (34), 16474–16481. <https://doi.org/10.1021/jp0533628>.
- (182) Castner, E.; Wishart, J. Spotlight on Ionic Liquids. *J Chem Phys* **2010**, *132* (12), 120901. <https://doi.org/10.1063/1.3373178>.
- (183) Hapiot, P.; Lagrost, C. Electrochemical Reactivity in Room-Temperature Ionic Liquids. *Chem Rev* **2008**, *108* (7), 2238–2264. <https://doi.org/10.1021/cr0680686>.
- (184) Bulut, S.; Eiden, P.; Beichel, W.; Slattery, J. M.; Beyersdorff, T. F.; Schubert, T. J. S.; Krossing, I. Temperature Dependence of the Viscosity and Conductivity of Mildly Functionalized and Non-Functionalized [Tf₂N]⁻ Ionic Liquids. *ChemPhysChem* **2011**, *12* (12), 2296–2310. <https://doi.org/10.1002/cphc.201100214>.
- (185) Vogl, T.; Menne, S.; Balducci, A. Mixtures of Protic Ionic Liquids and Propylene Carbonate as Advanced Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16* (45), 25014–25023. <https://doi.org/10.1039/c4cp03830d>.
- (186) Andrzejewska, E. Photoinitiated Polymerization in Ionic Liquids and Its Application. *Polym Int* **2017**, *66* (3), 366–381. <https://doi.org/10.1002/pi.5255>.
- (187) MacFarlane, D. R.; Meakin, P.; Sun, J.; Amini, N.; Forsyth, M. Pyrrolidinium Imides: A New Family of Molten Salts and Conductive Plastic Crystal Phases. *J Phys Chem B* **1999**, *103* (20), 4164–4170. <https://doi.org/10.1021/jp984145s>.
- (188) Hayyan, M.; Mjalli, F. S.; Hashim, M. A.; AlNashef, I. M.; Mei, T. X. Investigating the Electrochemical Windows of Ionic Liquids. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2013**, *19* (1), 106–112. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.07.011>.

- (189) Ong, S. P.; Andreussi, O.; Wu, Y.; Marzari, N.; Ceder, G. Electrochemical Windows of Room-Temperature Ionic Liquids from Molecular Dynamics and Density Functional Theory Calculations. *Chemistry of Materials* **2011**, *23* (11), 2979–2986. <https://doi.org/10.1021/cm200679y>.
- (190) Kazemiabnavi, S.; Zhang, Z.; Thornton, K.; Banerjee, S. Electrochemical Stability Window of Imidazolium-Based Ionic Liquids as Electrolytes for Lithium Batteries. *J Phys Chem B* **2016**, *120* (25), 5691–5702. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b03433>.
- (191) Reichardt, C. Polarity of Ionic Liquids Determined Empirically by Means of Solvatochromic Pyridinium N-Phenolate Betaine Dyes. *Green Chemistry* **2005**, *7* (5), 339–351. <https://doi.org/10.1039/b500106b>.
- (192) Ribeiro, M. C. C. High Viscosity of Imidazolium Ionic Liquids with the Hydrogen Sulfate Anion: A Raman Spectroscopy Study. *Journal of Physical Chemistry B* **2012**, *116* (24), 7281–7290. <https://doi.org/10.1021/jp302091d>.
- (193) Ropel, L.; Belvèze, L. S.; Aki, S. N. V. K.; Stadtherr, M. A.; Brennecke, J. F. Octanol-Water Partition Coefficients of Imidazolium-Based Ionic Liquids. *Green Chemistry* **2005**, *7* (2), 83–90. <https://doi.org/10.1039/b410891d>.
- (194) Rodrigues, R.; Freitas, A.; Lopes, J.; Shimizu, K. Ionic Liquids and Water: Hydrophobicity vs. Hydrophilicity. *Molecules* **2021**, *26*, 7159. <https://doi.org/10.3390/molecules26237159>.
- (195) Kurnia, K. A.; Lima, F.; Cláudio, A. F. M.; Coutinho, J. A. P.; Freire, M. G. Hydrogen-Bond Acidity of Ionic Liquids: An Extended Scale. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17* (29), 18980–18990. <https://doi.org/10.1039/c5cp03094c>.
- (196) Krygowski, T. M.; Milczarek, E.; Wrona, P. K. An Extension of the Kamlet–Taft Basicity Scale of Solvents. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1980**, No. 11, 1563–1568. <https://doi.org/10.1039/P29800001563>.
- (197) Reichardt, C. Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators. *Chem Rev* **1994**, *94* (8), 2319–2358. <https://doi.org/10.1021/cr00032a005>.
- (198) Machado, V. G.; Machado, C. An Easy and Versatile Experiment to Demonstrate Solvent Polarity Using Solvatochromic Dyes. *J Chem Educ* **2001**, *78* (5), 649. <https://doi.org/10.1021/ed078p649>.
- (199) Spange, S.; Lungwitz, R.; Schade, A. Correlation of Molecular Structure and Polarity of Ionic Liquids. *J Mol Liq* **2014**, *192*, 137–143. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2013.06.016>.

- (200) Shukla, S. K.; Khupse, N. D.; Kumar, A. Do Anions Influence the Polarity of Protic Ionic Liquids? *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14* (8), 2754–2761. <https://doi.org/10.1039/c2cp23256a>.
- (201) Crowhurst, L.; Mawdsley, P. R.; Perez-Arlandis, J. M.; Salter, P. A.; Welton, T. Solvent-Solute Interactions in Ionic Liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2003**, *5* (13), 2790–2794. <https://doi.org/10.1039/b303095d>.
- (202) Lee, J. M.; Ruckes, S.; Prausnitz, J. M. Solvent Polarities and Kamlet-Taft Parameters for Ionic Liquids Containing a Pyridinium Cation. *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112* (5), 1473–1476. <https://doi.org/10.1021/jp076895k>.
- (203) Holzweber, M.; Lungwitz, R.; Doerfler, D.; Spange, S.; Koel, M.; Hutter, H.; Linert, W. Mutual Lewis Acid-Base Interactions of Cations and Anions in Ionic Liquids. *Chemistry - A European Journal* **2013**, *19* (1), 288–293. <https://doi.org/10.1002/chem.201201978>.
- (204) Ab Rani, M. A.; Brant, A.; Crowhurst, L.; Dolan, A.; Lui, M.; Hassan, N. H.; Hallett, J. P.; Hunt, P. A.; Niedermeyer, H.; Perez-Arlandis, J. M.; Schrems, M.; Welton, T.; Wilding, R. Understanding the Polarity of Ionic Liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13* (37), 16831–16840. <https://doi.org/10.1039/c1cp21262a>.
- (205) Jessop, P. G.; Jessop, D. A.; Fu, D.; Phan, L. Solvatochromic Parameters for Solvents of Interest in Green Chemistry. *Green Chemistry* **2012**, *14* (5), 1245–1259. <https://doi.org/10.1039/c2gc16670d>.
- (206) Spange, S.; Lienert, C.; Friebe, N.; Schreiter, K. Complementary Interpretation of: E T(30) Polarity Parameters of Ionic Liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2020**, *22* (18), 9954–9966. <https://doi.org/10.1039/d0cp01480j>.
- (207) Breslow, R.; Amer, J.; Haake, ; P; Bausher, L. P.; Miller, W. B. Fundamental Studies on Models for Thiamine. Generation of Ylides of Oxazolium, Imidazolium, and Thiazolium Ions by Decarboxylation. Applications to the Structure of the Thiamine Ylide'. *J Am Chem Soc* **1957**, *19* (2), 2676.
- (208) Brauer, U. G.; de La Hoz, A. T.; Miller, K. M. The Effect of Counteranion on the Physicochemical and Thermal Properties of 4-Methyl-1-Propyl-1,2,4-Triazolium Ionic Liquids. *J Mol Liq* **2015**, *210*, 286–292. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.02.041>.
- (209) Daily, L. A.; Miller, K. M. Correlating Structure with Thermal Properties for a Series of 1-Alkyl-4-Methyl-1,2,4-Triazolium Ionic Liquids. *Journal of Organic Chemistry* **2013**, *78* (8), 4196–4201. <https://doi.org/10.1021/jo4003932>.

- (210) Brehm, M.; Pulst, M.; Kressler, J.; Sebastiani, D. Triazolium-Based Ionic Liquids: A Novel Class of Cellulose Solvents. *Journal of Physical Chemistry B* **2019**, *123* (18), 3994–4003. <https://doi.org/10.1021/acs.jpccb.8b12082>.
- (211) Lungwitz, R.; Strehmel, V.; Spange, S. The Dipolarity/Polarisability of 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Ionic Liquids as Function of Anion Structure and the Alkyl Chain Length. *New Journal of Chemistry* **2010**, *34* (6), 1135–1140. <https://doi.org/10.1039/b9nj00751b>.
- (212) Qureshi, Z. S.; Deshmukh, K. M.; Bhanage, B. M. Applications of Ionic Liquids in Organic Synthesis and Catalysis. *Clean Technol Environ Policy* **2014**, *16* (8), 1487–1513. <https://doi.org/10.1007/s10098-013-0660-0>.
- (213) Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L.; Morvan, D. Ionic Liquids and Catalysis: Recent Progress from Knowledge to Applications. *Appl Catal A Gen* **2010**, *373* (1–2), 1–56. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.10.008>.
- (214) Bluhm, M. E.; Bradley, M. G.; Butterick, R.; Kusari, U.; Sneddon, L. G. Amineborane-Based Chemical Hydrogen Storage: Enhanced Ammonia Borane Dehydrogenation in Ionic Liquids. *J Am Chem Soc* **2006**, *128* (24), 7748–7749. <https://doi.org/10.1021/ja062085v>.
- (215) de Bon, F.; Fantin, M.; Isse, A. A.; Gennaro, A. Electrochemically Mediated ATRP in Ionic Liquids: Controlled Polymerization of Methyl Acrylate in [BMIm][OTf]. *Polym Chem* **2018**, *9* (5), 646–655. <https://doi.org/10.1039/c7py02134h>.
- (216) Giri, C.; Sisk, S. E.; Reisman, L.; Kammakam, I.; Bara, J. E.; West, K. N.; Rabideau, B. D.; Rugar, P. A. Anionic Ring-Opening Polymerizations of N-Sulfonylaziridines in Ionic Liquids. *Macromolecules* **2022**, *55* (2), 623–629. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c01885>.
- (217) Lozinskaya, E. I.; Shaplov, A. S.; Vygodskii, Y. S. Direct Polycondensation in Ionic Liquids. *Eur Polym J* **2004**, *40* (9), 2065–2075. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.05.010>.
- (218) Andrzejewska, E.; Podgorska-Golubska, M.; Stepniak, I.; Andrzejewski, M. Photoinitiated Polymerization in Ionic Liquids: Kinetics and Viscosity Effects. *Polymer (Guildf)* **2009**, *50* (9), 2040–2047. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.02.034>.
- (219) Sarbu, T.; Matyjaszewski, K. ATRP of Methyl Methacrylate in the Presence of Ionic Liquids with Ferrous and Cuprous Anions. *Macromol Chem Phys* **2001**, *202*, 3379–3391. [https://doi.org/10.1002/1521-3935\(20011101\)202:17<3379::AID-MACP3379>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/1521-3935(20011101)202:17<3379::AID-MACP3379>3.0.CO;2-3).

- (220) Cheechana, N.; Benchaphanthawee, W.; Akkravijitkul, N.; Rithchumpon, P.; Junpirom, T.; Limwanich, W.; Punyodom, W.; Kungwan, N.; Ngaojampa, C.; Thavornnyutikarn, P.; Meepowpan, P. Organocatalytic Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone Using Bis(N-(N'-Butylimidazolium)Alkane Dicationic Ionic Liquids as the Metal-Free Catalysts: Polymer Synthesis, Kinetics and DFT Mechanistic Study. *Polymers (Basel)* **2021**, *13*, 4290. <https://doi.org/10.3390/polym13244290>.
- (221) Ventura, S. P. M.; E Silva, F. A.; Quental, M. V.; Mondal, D.; Freire, M. G.; Coutinho, J. A. P. Ionic-Liquid-Mediated Extraction and Separation Processes for Bioactive Compounds: Past, Present, and Future Trends. *Chem Rev* **2017**, *117* (10), 6984–7052. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00550>.
- (222) Calla-Quispe, E.; Robles, J.; Areche, C.; Sepulveda, B. Are Ionic Liquids Better Extracting Agents Than Toxic Volatile Organic Solvents? A Combination of Ionic Liquids, Microwave and LC/MS/MS, Applied to the Lichen Stereocaulon Glareosum. *Front Chem* **2020**, *8*. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00450>.
- (223) Ren, S.; Hou, Y.; Zhang, K.; Wu, W. Ionic Liquids: Functionalization and Absorption of SO₂. *Green Energy and Environment* **2018**, *3* (3), 179–190. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2017.11.003>.
- (224) Neumann, J. G.; Stassen, H. Anion Effect on Gas Absorption in Imidazolium-Based Ionic Liquids. *J Chem Inf Model* **2020**, *60* (2), 661–666. <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.9b00885>.
- (225) Zunita, M.; Kevin, Y. J. Ionic Liquids as Corrosion Inhibitor: From Research and Development to Commercialization. *Results in Engineering* **2022**, *15*, 100562. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100562>.
- (226) Wilms, W.; Woźniak-Karczewska, M.; Syguda, A.; Niemczak, M.; Ławniczak, Ł.; Pernak, J.; Rogers, R. D.; Chrzanowski, Ł. Herbicidal Ionic Liquids: A Promising Future for Old Herbicides? Review on Synthesis, Toxicity, Biodegradation, and Efficacy Studies. *J Agric Food Chem* **2020**, *68* (39), 10456–10488. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.0c02894>.
- (227) Somers, A. E.; Howlett, P. C.; MacFarlane, D. R.; Forsyth, M. A Review of Ionic Liquid Lubricants. *Lubricants* **2013**, *1* (1), 3–21. <https://doi.org/10.3390/lubricants1010003>.
- (228) Livi, S.; Gérard, J. F.; Duchet-Rumeau, J. Ionic Liquids as Polymer Additives. In *Applications of Ionic Liquids in Polymer Science and Technology*; Springer Berlin Heidelberg, 2015; pp 1–21. https://doi.org/10.1007/978-3-662-44903-5_1.
- (229) Smiglak, M.; Reichert, W. M.; Holbrey, J. D.; Wilkes, J. S.; Sun, L.; Thrasher, J. S.; Kirichenko, K.; Singh, S.; Katritzky, A. R.; Rogers, R. D. Combustible Ionic

- Liquids by Design: Is Laboratory Safety Another Ionic Liquid Myth? *Chemical Communications* **2006**, No. 24, 2554–2556. <https://doi.org/10.1039/b602086k>.
- (230) Marrucho, I. M.; Branco, L. C.; Rebelo, L. P. N. Ionic Liquids in Pharmaceutical Applications. *Annu Rev Chem Biomol Eng* **2014**, *5*, 527–546. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-060713-040024>.
- (231) Kim, E.; Han, J.; Ryu, S.; Choi, Y.; Yoo, J. Ionic Liquid Electrolytes for Electrochemical Energy Storage Devices. *Materials* **2021**, *14* (14). <https://doi.org/10.3390/ma14144000>.
- (232) Hagiwara, R.; Lee, J. Ionic Liquids for Electrochemical Devices. *Electrochemistry* **2007**, *75*, 23–34. <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.75.23>.
- (233) Viau, L.; Tourné-Péteilh, C.; Devoisselle, J. M.; Vioux, A. Ionogels as Drug Delivery System: One-Step Sol-Gel Synthesis Using Imidazolium Ibuprofenate Ionic Liquid. *Chemical Communications* **2010**, *46* (2), 228–230. <https://doi.org/10.1039/b913879j>.
- (234) Navti, P. D.; Pandey, A.; Nikam, A. N.; Padya, B. S.; Kalthur, G.; Koteshwara, K. B.; Mutalik, S. Ionic Liquids Assisted Topical Drug Delivery for Permeation Enhancement: Formulation Strategies, Biomedical Applications, and Toxicological Perspective. *AAPS PharmSciTech* **2022**, *23* (5), 161. <https://doi.org/10.1208/s12249-022-02313-w>.
- (235) Kopilovic, B.; Silva, F.; Pedro, A.; Coutinho, J.; Freire, M. Ionogels for Biomedical Applications. In *Nanotechnology for Biomedical Applications; 2022*; pp 391–425. https://doi.org/10.1007/978-981-16-7483-9_18.
- (236) Neves, L. A.; Nemestóthy, N.; Alves, V. D.; Cserjési, P.; Bélafi-Bakó, K.; Coelho, I. M. Separation of Biohydrogen by Supported Ionic Liquid Membranes. *Desalination* **2009**, *240* (1), 311–315. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.10.095>.
- (237) Jindaratsamee, P.; Ito, A.; Komuro, S.; Shimoyama, Y. Separation of CO₂ from the CO₂/N₂ Mixed Gas through Ionic Liquid Membranes at the High Feed Concentration. *J Memb Sci* **2012**, *423–424*, 27–32. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.07.012>.
- (238) Joshi, N.; Rawat, K.; Solanki, P. R.; Bohidar, H. B. Biocompatible Laponite Ionogels Based Non-Enzymatic Oxalic Acid Sensor. *Sens Biosensing Res* **2015**, *5*, 105–111. <https://doi.org/10.1016/j.sbsr.2015.08.001>.
- (239) Netto, M. M. O.; Gonçalves, W. B.; Li, R. W. C.; Gruber, J. Biopolymer Based Ionogels as Active Layers in Low-Cost Gas Sensors for Electronic Noses. *Sens*

Actuators B Chem **2020**, *315*, 128025.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128025>.

- (240) Vittoz, P. F.; el Siblani, H.; Bruma, A.; Rigaud, B.; Sauvage, X.; Fernandez, C.; Vicente, A.; Barrier, N.; Malo, S.; Levillain, J.; Gaumont, A. C.; Dez, I. Insight in the Alginate Pd-Ionogels - Application to the Tsuji-Trost Reaction. *ACS Sustain Chem Eng* **2018**, *6* (4), 5192–5197. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b04832>.
- (241) Chrobok, A.; Baj, S.; Pudło, W.; Jarzębski, A. Supported Ionic Liquid Phase Catalysis for Aerobic Oxidation of Primary Alcohols. *Appl Catal A Gen* **2010**, *389* (1–2), 179–185. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.09.022>.
- (242) Li, D.; Shi, F.; Guo, S.; Deng, Y. One-Pot Synthesis of Silica Gel Confined Functional Ionic Liquids: Effective Catalysts for Deoxygenation under Mild Conditions. *Tetrahedron Lett* **2004**, *45* (2), 265–268. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2003.10.175>.
- (243) Shi, F.; Zhang, Q.; Li, D.; Deng, Y. Silica-Gel-Confined Ionic Liquids: A New Attempt for the Development of Supported Nanoliquid Catalysis. *Chemistry - A European Journal* **2005**, *11* (18), 5279–5288. <https://doi.org/10.1002/chem.200500107>.
- (244) Kavanagh, A.; Fraser, K. J.; Byrne, R.; Diamond, D. An Electrochromic Ionic Liquid: Design, Characterization, and Performance in a Solid-State Platform. *ACS Appl Mater Interfaces* **2013**, *5* (1), 55–62. <https://doi.org/10.1021/am3018948>.
- (245) Hoffmann, M.; Butzelaar, A. J.; Iacob, C.; Theato, P.; Wilhelm, M. Ionogels as Polymer Electrolytes for Lithium–Metal Batteries: Comparison of Poly(Ethylene Glycol) Diacrylate and an Imidazolium-Based Ionic Liquid Crosslinker. *ACS Appl Polym Mater* **2022**, *4* (4), 2794–2805. <https://doi.org/10.1021/acsp.2c00075>.
- (246) Osada, I.; Vries, H.; Scrosati, B.; Passerini, S. Ionic-Liquid-Based Polymer Electrolytes for Battery Applications. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55* (2), 500–513. <https://doi.org/10.1002/anie.201504971>.
- (247) Guan, J.; Li, Y.; Li, J. Stretchable Ionic-Liquid-Based Gel Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *Ind Eng Chem Res* **2017**, *56* (44), 12456–12463. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03387>.
- (248) Yang, Y.; Wu, Q.; Wang, D.; Ma, C.; Chen, Z.; Zhu, C.; Gao, Y.; Li, C. Decoupling the Mechanical Strength and Ionic Conductivity of an Ionogel Polymer Electrolyte for Realizing Thermally Stable Lithium-Ion Batteries. *J Memb Sci* **2020**, *595*, 117549. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117549>.

- (249) Zhao, K.; Song, H.; Duan, X.; Wang, Z.; Liu, J.; Ba, X. Novel Chemical Cross-Linked Ionogel Based on Acrylate Terminated Hyperbranched Polymer with Superior Ionic Conductivity for High Performance Lithium-Ion Batteries. *Polymers (Basel)* **2019**, *11*, 444. <https://doi.org/10.3390/polym11030444>.
- (250) Zou, M.; Luo, J.; Wang, X.; Tan, S.; Wang, C.; Wu, Y. In Situ Polymerized Protic Ionogels for Fuel Cells at Elevated Temperatures. *Ind Eng Chem Res* **2021**, *60* (9), 3589–3596. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c04882>.
- (251) Rao, J.; Wang, X.; Yunis, R.; Ranganathan, V.; Howlett, P. C.; MacFarlane, D. R.; Forsyth, M.; Zhu, H. A Novel Proton Conducting Ionogel Electrolyte Based on Poly(Ionic Liquids) and Protic Ionic Liquid. *Electrochim Acta* **2020**, *346*, 136224. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136224>.
- (252) Bella, F.; Ozzello, E. D.; Bianco, S.; Bongiovanni, R. Photo-Polymerization of Acrylic/Methacrylic Gel–Polymer Electrolyte Membranes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemical Engineering Journal* **2013**, *225*, 873–879. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.057>.
- (253) Simon, P.; Gogotsi, Y. Perspectives for Electrochemical Capacitors and Related Devices. *Nat Mater* **2020**, *19* (11), 1151–1163. <https://doi.org/10.1038/s41563-020-0747-z>.
- (254) Kim, D.; Kannan, P. K.; Chung, C. H. High-Performance Flexible Supercapacitors Based on Ionogel Electrolyte with an Enhanced Ionic Conductivity. *ChemistrySelect* **2018**, *3* (7), 2190–2195. <https://doi.org/10.1002/slct.201702711>.
- (255) Ujjain, S. K.; Sahu, V.; Sharma, R. K.; Singh, G. High Performance, All Solid State, Flexible Supercapacitor Based on Ionic Liquid Functionalized Graphene. *Electrochim Acta* **2015**, *157*, 245–251. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.01.061>.
- (256) Kötz, R.; Carlen, M. Principles and Applications of Electrochemical Capacitors. *Electrochim Acta* **2000**, *45* (15), 2483–2498. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00354-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00354-6).
- (257) Ye, W.; Wang, H.; Ning, J.; Zhong, Y.; Hu, Y. New Types of Hybrid Electrolytes for Supercapacitors. *Journal of Energy Chemistry* **2021**, *57*, 219–232. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.09.016>.
- (258) Simon, P.; Gogotsi, Y. Materials for Electrochemical Capacitors. *Nat Mater* **2008**, *7*, 845–854. <https://doi.org/10.1038/nmat2297>.
- (259) Sagadevan, S.; Marlinda, A. R.; Chowdhury, Z. Z.; Wahab, Y. B. A.; Hamizi, N. A.; Shahid, M. M.; Mohammad, F.; Podder, J.; Johan, M. R. Fundamental Electrochemical Energy Storage Systems. In *Advances in Supercapacitor and*

Supercapattery: Innovations in Energy Storage Devices; Elsevier, 2020; pp 27–43. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819897-1.00001-X>.

- (260) Zhong, C.; Deng, Y.; Hu, W.; Qiao, J.; Zhang, L.; Zhang, J. A Review of Electrolyte Materials and Compositions for Electrochemical Supercapacitors. *Chem Soc Rev* **2015**, *44* (21), 7484–7539. <https://doi.org/10.1039/c5cs00303b>.
- (261) Sharma, P.; Bhatti, T. S. A Review on Electrochemical Double-Layer Capacitors. *Energy Convers Manag* **2010**, *51* (12), 2901–2912. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.06.031>.
- (262) Choudhury, N. A.; Sampath, S.; Shukla, A. K. Hydrogel-Polymer Electrolytes for Electrochemical Capacitors: An Overview. *Energy Environ Sci* **2009**, *2* (1), 55–67. <https://doi.org/10.1039/b811217g>.
- (263) Mirzaeian, M.; Abbas, Q.; Ogwu, A.; Hall, P.; Goldin, M.; Mirzaeian, M.; Jirandehi, H. F. Electrode and Electrolyte Materials for Electrochemical Capacitors. *Int J Hydrogen Energy* **2017**, *42* (40), 25565–25587. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.241>.
- (264) Angell, C. A.; Liu, C.; Sanchez, E. Rubbery Solid Electrolytes with Dominant Cationic Transport and High Ambient Conductivity. *Nature* **1993**, *362* (6416), 137–139. <https://doi.org/10.1038/362137a0>.
- (265) Huy, V. P. H.; So, S.; Hur, J. Inorganic Fillers in Composite Gel Polymer Electrolytes for High-Performance Lithium and Non-Lithium Polymer Batteries. *Nanomaterials* **2021**, *11* (3), 1–40. <https://doi.org/10.3390/nano11030614>.
- (266) Cheng, X.; Pan, J.; Zhao, Y.; Liao, M.; Peng, H. Gel Polymer Electrolytes for Electrochemical Energy Storage. *Adv Energy Mater* **2018**, *8* (7). <https://doi.org/10.1002/aenm.201702184>.
- (267) Manuel Stephan, A.; Nahm, K. S. Review on Composite Polymer Electrolytes for Lithium Batteries. *Polymer (Guildf)* **2006**, *47* (16), 5952–5964. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.05.069>.
- (268) Zhu, M.; Wu, J.; Wang, Y.; Song, M.; Long, L.; Siyal, S. H.; Yang, X.; Sui, G. Recent Advances in Gel Polymer Electrolyte for High-Performance Lithium Batteries. *Journal of Energy Chemistry* **2019**, *37*, 126–142. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.12.013>.
- (269) Ueno, K.; Fukai, T.; Nagatsuka, T.; Yasuda, T.; Watanabe, M. Solubility of Poly(Methyl Methacrylate) in Ionic Liquids in Relation to Solvent Parameters. *Langmuir* **2014**, *30* (11), 3228–3235. <https://doi.org/10.1021/la404797g>.

- (270) Carrera, G. V. S. M.; Zakrzewska, M. E.; Nunes, A. V. M.; Branco, L. C. Solubility of Bioactive, Inorganic and Polymeric Solids in Ionic Liquids — Experimental and Prediction Perspectives. In *Ionic Liquids - Current State of the Art*; InTech, 2015. <https://doi.org/10.5772/60501>.
- (271) Wang, Y.; Zhong, W. H. Development of Electrolytes towards Achieving Safe and High-Performance Energy-Storage Devices: A Review. *ChemElectroChem* **2015**, 2 (1), 22–36. <https://doi.org/10.1002/celec.201402277>.
- (272) Gu, Y.; Zhang, S.; Martinetti, L.; Lee, K. H.; McIntosh, L. D.; Frisbie, C. D.; Lodge, T. P. High Toughness, High Conductivity Ion Gels by Sequential Triblock Copolymer Self-Assembly and Chemical Cross-Linking. *J Am Chem Soc* **2013**, 135 (26), 9652–9655. <https://doi.org/10.1021/ja4051394>.
- (273) Miranda, D. F.; Versek, C.; Tuominen, M. T.; Russell, T. P.; Watkins, J. J. Cross-Linked Block Copolymer/Ionic Liquid Self-Assembled Blends for Polymer Gel Electrolytes with High Ionic Conductivity and Mechanical Strength. *Macromolecules* **2013**, 46 (23), 9313–9323. <https://doi.org/10.1021/ma401302r>.
- (274) Sen, S.; Malunavar, S.; Radhakrishnan, D.; Narayana, C.; Soudant, P.; Bouchet, R.; Bhattacharyya, A. J. Non-Trivial Network Driven Modifications of Ion Transport in an Ionic Liquid Confined inside a Polymer System. *Mol Syst Des Eng* **2016**, 1 (4), 391–401. <https://doi.org/10.1039/c6me00053c>.
- (275) Cramer, N. B.; Couch, C. L.; Schreck, K. M.; Boulden, J. E.; Wydra, R.; Stansbury, J. W.; Bowman, C. N. Properties of Methacrylate-Thiol-Ene Formulations as Dental Restorative Materials. *Dental Materials* **2010**, 26 (8), 799–806. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2010.04.005>.
- (276) Kamlet, M. J.; Taft, R. W. The Solvatochromic Comparison Method. I. The .Beta.-Scale of Solvent Hydrogen-Bond Acceptor (HBA) Basicities. *J Am Chem Soc* **1976**, 98 (2), 377–383. <https://doi.org/10.1021/ja00418a009>.
- (277) Kamlet, M. J.; Abboud, J. L. M.; Abraham, M. H.; Taft, R. W. Linear Solvation Energy Relationships. 23. A Comprehensive Collection of the Solvatochromic Parameters, .Pi.*, .Alpha., and .Beta., and Some Methods for Simplifying the Generalized Solvatochromic Equation. *J Org Chem* **1983**, 48 (17), 2877–2887. <https://doi.org/10.1021/jo00165a018>.
- (278) Kamlet, M. J.; Abboud, J. L.; Taft, R. W. The Solvatochromic Comparison Method. 6. The .Pi.* Scale of Solvent Polarities. *J Am Chem Soc* **1977**, 99 (18), 6027–6038. <https://doi.org/10.1021/ja00460a031>.
- (279) Kasprzak, S. E.; Martin, B.; Raj, T.; Gall, K. Synthesis and Thermomechanical Behavior of (qua)Ternary Thiol-Ene(/Acrylate) Copolymers. *Polymer (Guildf)* **2009**, 50 (23), 5549–5558. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.09.044>.

- (280) Garaga, M. N.; Nayeri, M.; Martinelli, A. Effect of the Alkyl Chain Length in 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Ionic Liquids on Inter-Molecular Interactions and Rotational Dynamics: A Combined Vibrational and NMR Spectroscopic Study. *J Mol Liq* **2015**, *210*, 169–177. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.06.055>.
- (281) Ahmed, K.; Watanabe, Y.; Higashihara, T.; Arafune, H.; Kamijo, T.; Morinaga, T.; Sato, T.; Makino, M.; Kawakami, M.; Furukawa, H. Investigation of Mechanical Properties and Internal Structure of Novel Ionic Double-Network Gels and Comparison with Conventional Hydrogels. *Microsystem Technologies* **2016**, *22* (1), 17–24. <https://doi.org/10.1007/s00542-015-2630-4>.
- (282) Takada, G.; Hidema, R.; Furukawa, H. Ultrahigh Ductile Gels Developed by Inter Cross-Linking Network (ICN). *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering* **2012**, *6*, 169–177. <https://doi.org/10.1299/jmmp.6.169>.
- (283) Fumino, K.; Wulf, A.; Ludwig, R. Strong, Localized, and Directional Hydrogen Bonds Fluidize Ionic Liquids. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 8731–8734. <https://doi.org/10.1002/anie.200803446>.

Wykaz pozostałego dorobku naukowego

Publikacje:

1. M. Wojcieszak, A. Lewandowska, A. Marcinkowska, Ł. Pałkowski, M. Karolak, A. Skrzypczak, A. Syguda, K. Materna; *Evaluation of antimicrobial properties of monocationic and dicationic surface-active ionic liquids*; Journal of Molecular Liquids, 2023, 374, 121300-1-121300-8.
2. M. Wojcieszak, A. Syguda, A. Lewandowska, A. Marcinkowska, K. Siwińska-Ciesielczyk, M. Wilkowska, M. Kozak, K. Materna; *Synthesis and Surface Properties of Piperidinium-Based Herbicidal Ionic Liquids as a Potential Tool for Weed Control*; Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2023, 71, 11, 4550-4560.
3. M. Robakowska, Ł. Gierz, P. Mayer, K. Szcześniak, A. Marcinkowska, A. Lewandowska, P. Gajewski; *Influence of the Addition of Sialon and Aluminum Nitride Fillers on the Photocuring Process of Polymer Coatings*; Coatings, 2022, 12, 10, 1-13.
4. D. Szcześniak, P. Przybyłek, A. Marcinkowska, A. Lewandowska; *Modyfikacja estru naturalnego fulerenem C60*; Przegląd Elektrotechniczny, 2022, 98, 10, 136-139.
5. K. Wieszczycka, K. Filipowiak, A. Lewandowska, A. Marcinkowska, M. Nowicki; *Poly(vinylbenzyl Pyridinium Salts) as Novel Sorbents for Hazardous Metals Ions Removal*; Molecules, 2022, 27, 5, 1723-1-1723-18.
6. K. Filipowiak, P. Dudzińska, K. Wieszczycka, T. Buchwald, M. Nowicki, A. Lewandowska, A. Marcinkowska; *Novel Polymer Sorbents with Imprinted Task-Specific Ionic Liquids for Metal Removal*; Materials, 2021, 14, 17, 5008-1-5008-17.
7. P. Gajewski, A. Lewandowska, K. Szcześniak, G. Przesławski, A. Marcinkowska; *Optimization of the Properties of Photocured Hydrogels for Use in Electrochemical Capacitors*; Polymers, 2021, 13, 20, 3495-1-3495-17.

Rozdziały w recenzowanych monografiach naukowych:

1. A. Lewandowska, P. Gajewski, W. Zerbst, A. Marcinkowska; *Żelowe elektrolity polimerowe modyfikowane krzemionką*; Młodzi naukowcy 2.0. Tom 2, Fundacja Centrum Badań Socjologicznych, Szczecin, 2022, 53-63, ISBN: 978-83-966582-4-1.
2. A. Lewandowska, P. Gajewski, A. Marcinkowska; *Oddziaływania międzycząsteczkowe w układzie tiol/en/ciecz jonowa o różnej budowie kationu*; Nauka i przemysł: lubelskie spotkania studenckie, Wydawnictwo Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin, 2022, 167-170, ISBN:978-83-227-9603-0.
3. A. Lewandowska, K. Biedrzycka, A. Marcinkowska; *Właściwości termiczne systemów kontrolowanego uwalniania leków otrzymywanych metodą hot melt extrusion*; Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce. Nauki techniczne i inżynierskie. Część I, Poznań, 2022, 23-31, ISBN: 978-83-66743-77-9.
4. A. Lewandowska, P. Gajewski, A. Marcinkowska; *Wpływ budowy tiolu na właściwości przewodzące i mechaniczne jonożeli tiol-en*; Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce. Nauki techniczne i inżynierskie. Część I, Poznań, 2022, 33-41, ISBN: 978-83-66743-77-9.
5. A. Lewandowska, A. Marcinkowska, P. Gajewski, S. Kuształ, G. Przesławski; *Hydrożelowe elektrolity polimerowe z matrycą polimetakrylową*; Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce. Chemia – procesy, materiały i polimery, Poznań, 2021, 62-68, ISBN: 978-83-66743-31-1.
6. A. Lewandowska, A. Marcinkowska, P. Gajewski, P. Patelski; *Jonozele syntezowane metodą fotopolimeryzacji tiol/en/akrylan*; Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce. Chemia – procesy, materiały i polimery, Poznań, 2021, 56-61, ISBN: 978-83-66743-31-1.
7. A. Lewandowska, P. Gajewski, K. Szcześniak, M. Sądej, O. Ratajczak, A. Marcinkowska; *Otrzymywanie oraz zastosowanie hydrożelowych elektrolitów polimerowych*; Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce. Chemia – procesy, materiały i polimery, Poznań, 2021, 25-32, ISBN: 978-83-66743-31-1.
8. A. Lewandowska, M. Sądej, K. Szcześniak, A. Marcinkowska, P. Gajewski, P. Mikosz; *Otrzymywanie światłoutwardzalnych kompozytów polimerowych zawierających $Al_6N_6O_2Si$* ; Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce.

- Chemia – procesy, materiały i polimery, Poznań, 2021, 33-37, ISBN: 978-83-66743-31-1.
9. G. Przesławski, J. Piasecka, K. Szcześniak, P. Gajewski, A. Marcinkowska, M. Sądej, A. Lewandowska; *Synteza hydrożeli do potencjalnych zastosowań w inżynierii tkankowej*; Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce. Chemia – procesy, materiały i polimery, Poznań, 2021, 44-51, ISBN: 978-83-66743-31-1.
 10. G. Przesławski, A. Lewandowska, P. Gajewski, K. Szcześniak, M. Sądej, A. Marcinkowska; *Wpływ akrylanu na właściwości mechaniczne jonożeli polimerowych tiol-en*; Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce. Chemia – procesy, materiały i polimery, Poznań, 2021, 38-43, ISBN: 978-83-66743-31-1.
 11. A. Lewandowska, A. Marcinkowska, P. Gajewski, M. Sądej, D. Mielcarek; *Jonożele tiol-en modyfikowane związkami POSS*; BioOrg 2019 - III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, materiały konferencyjne, Politechnika Poznańska. Wydział Technologii Chemicznej, Poznań, 2019, 389-391, ISBN: 978-83-955437-0-8.
 12. P. Gajewski, A. Marcinkowska, A. Lewandowska, S. Kusztal, W. Matuszak, W. Antczak; *Jonożele z matrycą tiol-en zawierające imidazoliowe ciecze jonowe*; BioOrg 2019 - III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, materiały konferencyjne, Politechnika Poznańska. Wydział Technologii Chemicznej, Poznań, 2019, 137-139, ISBN: 978-83-955437-0-8.
 13. A. Marcinkowska, A. Lewandowska, A. Skrzypczak, M. Walaszczyk, D. Bączkiewicz, P. Jerzak, E. Andrzejewska; *Jonożele z matrycą tiol-en zawierające imidazoliowe ciecze jonowe o różnych podstawnikach*; Modyfikacja polimerów: stan i perspektywy w roku 2019, Wydawnictwo TEMPO, 2019, 108-111, ISBN: 978-83-86520-24-4.
 14. M. Kozłowska, N. Dola, A. Marcinkowska, A. Lewandowska, P. Gajewski, A. Skrzypczak, M. Sądej, P. Jerzak, E. Andrzejewska; *Jonożele z matrycą tiol-en zawierające triazoliowe ciecze jonowe o różnych podstawnikach*; Modyfikacja

polimerów: stan i perspektywy w roku 2019: Wydawnictwo TEMPO, 2019, 80-83, ISBN: 978-83-86520-24-4.

Wystąpienie w formie komunikatu:

Autor prezentujący:

1. A. Lewandowska, P. Gajewski, A. Skrzypczak, K. Szcześniak, M. Bilski, A. Marcinkowska; *Właściwości jonożeli polimerowych zawierających ciecz jonowe o różnej budowie kationu*; XIV Ogólnokrajowa Konferencja Naukowa Młodzi Naukowcy w Polsce - Badania i Rozwój, online, 26.11.2021.
2. A. Lewandowska, P. Gajewski, A. Marcinkowska; *Żelowe elektrolity polimerowe otrzymywane metoda fotopolimeryzacji tiol/en/ciecz jonowa*; I Międzynarodowa Multidyscyplinarna Konferencja Doktorantów Uniwersytetu Szczecińskiego, online, 23-25.06.2021.
3. A. Lewandowska, P. Gajewski, A. Skrzypczak, A. Marcinkowska; *Wpływ budowy triazoliowych cieczy jonowych na właściwości jonożeli z matrycą tiol/en*; XXII Międzynarodowa Studencka Sesja Naukowa, online, 28.05.2021.
4. A. Lewandowska, P. Gajewski, K. Szcześniak, M. Sadej, P. Patelski, A. Marcinkowska; *Jonożele tiol-en modyfikowane oktaedrycznym silseswioksanem*; XIII Ogólnokrajowa Konferencja Naukowa Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce 2021, online, 22.03.2021.
5. A. Lewandowska, A. Marcinkowska, P. Gajewski, A. Skrzypczak, W. Sarnowski; *Jonożele syntezowane metodą fotopolimeryzacji tiol/en/ciecz jonowa*. II Pomorskie Studenckie Sympozjum Chemiczne, 20-21.03.2021.
6. A. Lewandowska, A. Marcinkowska, P. Gajewski, A. Skrzypczak, K. Tarnowska, M. Walaszczyk, G. Przesławski; *Budowa matrycy a przewodnictwo jonowe stałych elektrolitów polimerowych*, XII Ogólnokrajowa Konferencja Naukowa Młodzi Naukowcy w Polsce - Badania i Rozwój, online, 16.11.2020.

Współautor:

7. A. Marcinkowska, A. Lewandowska, P. Gajewski, K. Szcześniak, A. Rachocki, A. Skrzypczak, A. Voelkel; *Thiol-Ene Ionogels Modified with Polymerizable*

Ionic Liquid Monomers; 2nd Global Summit on Polymer Science and Composite Materials, Hiszpania, Barcelona 19-21.09.2022.

8. K. Szcześniak, A. Lewandowska, P. Gajewski, M. Robakowska, A. Marcinkowska; *Thiol-ene Ionogels with Octakis(acryloxypropyl) Silsesquioxane*; 19th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies, Grecja, Saloniki, 05-08.07.2022.
9. K. Filipowiak, A. Lewandowska, P. Dudzińska, K. Wieszczycka, A. Marcinkowska; *Nowe polimerowe membrany do usuwania jonów metali*; XIV Ogólnokrajowa Konferencja Naukowa Młodzi Naukowcy w Polsce - Badania i Rozwój, online, 26.11.2021.
10. A. Marcinkowska, A. Lewandowska, A. Skrzypczak, M. Walaszczyk, D. Bączkiewicz, P. Jerzak, E. Andrzejewska; *Jonozele z matrycą tiol-en zawierające imidazoliowe ciecze jonowe o różnych podstawnikach*; XXIV Konferencja Naukowa Modyfikacja Polimerów, Zakopane, 15-18.09.2019.

Wystąpienia w formie plakatu

Autor prezentujący:

1. A. Lewandowska, P. Gajewski, K. Szcześniak, A. Marcinkowska, M. Bilski, A. Skrzypczak, A. Voelkel; *Thiol-Ene Ionogels Modified with Mixture of Triazolium Ionic Liquids and Propylene Carbonate*; 2nd Global Summit on Polymer Science and Composite Materials, Hiszpania, Barcelona 19-21.09.2022.
2. A. Lewandowska, P. Gajewski, K. Szcześniak, A. Marcinkowska; *Reactive Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes used as modifiers for photocurable ionogels*, NanoTech Poland 2022, Poznań, 01-03.06.2022.
3. A. Lewandowska, K. Biedrzycka, A. Marcinkowska; *Właściwości termiczne systemów kontrolowanego uwalniania leków otrzymywanych metodą "hot melt extrusion"*; XIV Ogólnokrajowa Konferencja Naukowa Młodzi Naukowcy w Polsce - Badania i Rozwój, online, 26.11.2021.
4. A. Lewandowska, P. Gajewski, A. Marcinkowska; *Jonozele otrzymywane metodą fotopolimeryzacji tiol/en w obecności imidazoliowej cieczy jonowej*; VIII Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii, Łódź, 24.09.2021.

5. A. Lewandowska, P. Gajewski, K. Szcześniak, M. Sądej, A. Skrzypczak, A. Marcinkowska; *Thiol-ene ionogels based on polymerizable imidazolium ionic liquid*; ESPS 2021 Virtual European Symposium of Photopolymer Science dedicated to Ewa Andrzejewska, online, 15-17.06. 2021.
6. A. Lewandowska, P. Gajewski, A. Marcinkowska; *Właściwości i zastosowanie jonożeli otrzymanych metodą fotopolimeryzacji tiol/en/ciecz jonowa*; XVII Wrocławskie Studenckie Sympozjum Chemiczne, online, 15-16.05.2021.
7. A. Lewandowska, A. Marcinkowska, P. Gajewski, A. Skrzypczak, W. Sarnowski; *Jonożele syntezowane metodą fotopolimeryzacji tiol/en/ciecz jonowa*; II Pomorskie Studenckie Sympozjum Chemiczne, Gdańsk, 20-21.03.2021.
8. A. Lewandowska, A. Marcinkowska, P. Gajewski; *Stale elektrolity polimerowe*; E-Zjazd Zimowy Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego, online, 19.12.2020.
9. A. Lewandowska, A. Marcinkowska, P. Gajewski, M. Sądej, D. Mielcarek; *Jonożele tiol-en modyfikowane związkami POSS*; III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, Poznań, 07.12.2019.
10. A. Marcinkowska, A. Lewandowska, M. Andrzejewski, K. Tarnowska, E. Andrzejewska; *Przewodzące jonożele otrzymywane metodą fotopolimeryzacji tiol-en*; Materiały Polimerowe Pomerania-Plast, Międzyzdroje, 5-7.06.2019.

Współautor:

1. A. Marcinkowska, P. Gajewski, A. Lewandowska, K. Szcześniak, M. Robakowska, A. Voelkel; *Optimalizacja właściwości żelowych elektrolitów polimerowych oraz ich zastosowanie w kondensatorach elektrochemicznych*; 64. Zjazd Naukowy PTChem, Lublin, 11-16.09.2022.
2. P. Gajewski, A. Lewandowska, A. Marcinkowska, K. Szcześniak, M. Sądej; *Properties and application of thiol-ene ionogels with methacryl-poss*; ESPS 2021 Virtual European Symposium of Photopolymer Science dedicated to Ewa Andrzejewska, online, 15-17.06. 2021.
3. A. Lewandowska, P. Gajewski, K. Szcześniak, M. Sądej, A. Skrzypczak, A. Voelke, A. Marcinkowska; *Synthesis of triazolium ionic liquids and their use for the synthesis of thiol-ene ionogels*; ESPS 2021 Virtual European Symposium

of Photopolymer Science dedicated to Ewa Andrzejewska, online, 15-17.06.2021.

4. G. Przesławski, A. Lewandowska, P. Gajewski, K. Szcześniak, M. Sądej, A. Marcinkowska; *Wpływ (met)akrylanów na właściwości mechaniczne jonożeli polimerowych tiol-en*; XIII Ogólnokrajowa Konferencja Młodzi Naukowcy w Polsce - Badania i Rozwój, online, 22.03.2021.
5. P. Gajewski, A. Marcinkowska, A. Lewandowska, S. Kuształ, W. Matuszak, W. Antczak; *Jonożele z matrycą tiol-en zawierające imidazoliowe ciecze jonowe*; III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, Poznań, 07.12.2019.
6. M. Kozłowska, N. Dola, A. Marcinkowska, A. Lewandowska, P. Gajewski, A. Skrzypczak, M. Sądej, P. Jerzak, E. Andrzejewska; *Jonożele z matrycą tiol-en zawierające triazoliowe ciecze jonowe o różnych podstawnikach*; XXIV Konferencja Naukowa Modyfikacja Polimerów, Zakopane, 15-18.09.2019.

Publikacje składające się na rozprawę doktorską

Publikacja D-1

*The Influence of Monomer Structure on the Properties of Ionogels Obtained by Thiol–
Ene Photopolymerization*

Aneta. Lewandowska*, P. Gajewski*, K. Szcześniak, A. Marcinkowska

Gels, 2021, 7, 214

DOI:10.3390/gels7040214

Publikacja D-2

*Optimization of Ionogel Polymer Electrolytes Composition for Their Best Performance
in Electric Double Layer Capacitor*

P. Gajewski*, [A. Lewandowska*](#), K. Szcześniak, A. Voelkel, A. Marcinkowska

ChemElectroChem 2022, 9, e202200745-1-e202200745-16

DOI:10.1002/celc.202200745

Materiały uzupełniające do publikacji D-2

*Optimization of Ionogel Polymer Electrolytes Composition for Their Best Performance
in Electric Double Layer Capacitor – nośnik elektroniczny*

Publikacja D-3

Ionogels Obtained by Thiol-Ene Photopolymerization—Physicochemical
Characterization and Application in Electrochemical Capacitors

A. Marcinkowska*, P. Gajewski, K. Szcześniak, M. Sadej, A. Lewandowska

Molecules 2021, 26, 758

DOI: 10.3390/molecules26030758

Materiały uzupełniające do publikacji D-3

Ionogels Obtained by Thiol – Ene Photopolymerization – Physicochemical
Characterization and Application in Electrochemical Capacitors - nośnik elektroniczny

Publikacja D-4

Thiol – ene ionogels based on polymerizable imidazolium ionic liquid

A. Lewandowska*, P. Gajewski, K. Szcześniak, Z. Fojud, M Robakowska,
A.Skrzypczak, A. Voelkel, A. Marcinkowska*

Polymer Chemistry 2022, 13, 3154–3170

DOI: 10.1039/d1py01726h

Publikacja D-5

Modification of Thiol – Ene Ionogels with Octakis(methacryloxypropyl) Silsesquioxane

A. Lewandowska, P. Gajewski, K. Szcześniak, M. Sadej, P. Patelski, A.
Marcinkowska*

Polymers 2021, 13, 385

DOI: 10.3390/polym13030385

Materialy uzupełniające do publikacji D-5

*Modification of Thiol – Ene Ionogels with Octakis(methacryloxypropyl)
Silsesquioxane – nośnik elektroniczny*

Publikacja D-6

Gel Polymer Electrolytes with Mixture of Triazolium Ionic Liquids and Propylene
Carbonate

A. Lewandowska*, P. Gajewski, K. Szcześniak*, A. Marcinkowska

Gels 2022, 8, 370

DOI: 10.3390/gels8060370

Oświadczenia współautorów

dr hab. inż. Agnieszka Marcinkowska
Wydział Technologii Chemicznej
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
Politechnika Poznańska
ul. Berdychowo 4
60-965 Poznań

Statement of co-authorship

I declare that in publications 1 - 6 (listed below) my participation consisted in scientific consultations, assistance in developing research concepts and substantive verification of the final versions of the manuscripts.

1. *Ionogels Obtained by Thiol-Ene Photopolymerization—Physicochemical Characterization and Application in Electrochemical Capacitors*. Agnieszka Marcinkowska, Piotr Gajewski, Katarzyna Szcześniak, Mariola Sadej, Aneta Lewandowska. *Molecules* 2021, 26, 758.
2. *The Influence of Monomer Structure on the Properties of Ionogels Obtained by Thiol–Ene Photopolymerization*. Aneta Lewandowska, Piotr Gajewski, Katarzyna Szcześniak, Agnieszka Marcinkowska. *Gels* 2021, 7, 214.
3. *Thiol-ene ionogels based on polymerizable imidazolium ionic liquid*. Aneta Lewandowska, Piotr Gajewski, Katarzyna Szcześniak, Zbigniew Fojud, Mariola Robakowska, Andrzej Skrzypczak, Adam Voelkel, Agnieszka Marcinkowska. *Polymer Chemistry* 2022, 13, 3154–3170.
4. *Optimization of Ionogel Polymer Electrolytes Composition for Their Best Performance in Electric Double Layer Capacitor*. Piotr Gajewski, Aneta Lewandowska, Katarzyna Szcześniak, Adam Voelkel, Agnieszka Marcinkowska. *ChemElectroChem* 2022, 9, e202200745-1 - e202200745-16.
5. *Modification of Thiol-Ene Ionogels with Octakis(methacryloxypropyl) Silsesquioxane*. Aneta Lewandowska, Piotr Gajewski, Katarzyna Szcześniak, Mariola Sadej, Piotr Patelski, Agnieszka Marcinkowska. *Polymers* 2021, 13, 385.
6. *Gel Polymer Electrolytes with Mixture of Triazolium Ionic Liquids and Propylene Carbonate*. Aneta Lewandowska, Piotr Gajewski, Katarzyna Szcześniak, Agnieszka Marcinkowska. *Gels* 2022, 8, 370.

Oświadczenie współautora

Oświadczam, że w publikacjach 1 – 6 (wymienionych poniżej) mój udział polegał na konsultacjach naukowych, pomocy w opracowaniu koncepcji badań oraz weryfikacji merytorycznej ostatecznych wersji manuskryptów.

1. *Ionogels Obtained by Thiol-Ene Photopolymerization—Physicochemical Characterization and Application in Electrochemical Capacitors.* Agnieszka Marcinkowska, Piotr Gajewski, Katarzyna Szcześniak, Mariola Sadej, Aneta Lewandowska. *Molecules* 2021, 26, 758.
2. *The Influence of Monomer Structure on the Properties of Ionogels Obtained by Thiol-Ene Photopolymerization.* Aneta Lewandowska, Piotr Gajewski, Katarzyna Szcześniak, Agnieszka Marcinkowska. *Gels* 2021, 7, 214.
3. *Thiol-ene ionogels based on polymerizable imidazolium ionic liquid.* Aneta Lewandowska, Piotr Gajewski, Katarzyna Szcześniak, Zbigniew Fojud, Mariola Robakowska, Andrzej Skrzypczak, Adam Voelkel, Agnieszka Marcinkowska. *Polymer Chemistry* 2022, 13, 3154–3170.
4. *Optimization of Ionogel Polymer Electrolytes Composition for Their Best Performance in Electric Double Layer Capacitor.* Piotr Gajewski, Aneta Lewandowska, Katarzyna Szcześniak, Adam Voelkel, Agnieszka Marcinkowska. *ChemElectroChem* 2022, 9, e202200745-1 - e202200745-16.
5. *Modification of Thiol-Ene Ionogels with Octakis(methacryloxypropyl) Silsesquioxane.* Aneta Lewandowska, Piotr Gajewski, Katarzyna Szcześniak, Mariola Sadej, Piotr Patelski, Agnieszka Marcinkowska. *Polymers* 2021, 13, 385.
6. *Gel Polymer Electrolytes with Mixture of Triazolium Ionic Liquids and Propylene Carbonate.* Aneta Lewandowska, Piotr Gajewski, Katarzyna Szcześniak, Agnieszka Marcinkowska. *Gels* 2022, 8, 370.


signature/podpis

dr inż. Piotr Gajewski
Wydział Technologii Chemicznej
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
Politechnika Poznańska
ul. Berdychowo 4
60-965 Poznań

Statement of co-authorship

I declare that in publications 1 - 6 (listed below) my participation consisted in supervising the research and preparation of the final versions of the manuscripts, and in publications 1, 4 - 6 I participated in electrochemical research.

1. *Ionogels Obtained by Thiol-Ene Photopolymerization—Physicochemical Characterization and Application in Electrochemical Capacitors*. Agnieszka Marcinkowska, Piotr Gajewski, Katarzyna Szcześniak, Mariola Sadej, Aneta Lewandowska. *Molecules* 2021, 26, 758.
2. *The Influence of Monomer Structure on the Properties of Ionogels Obtained by Thiol–Ene Photopolymerization*. Aneta Lewandowska, Piotr Gajewski, Katarzyna Szcześniak, Agnieszka Marcinkowska. *Gels* 2021, 7, 214.
3. *Thiol-ene ionogels based on polymerizable imidazolium ionic liquid*. Aneta Lewandowska, Piotr Gajewski, Katarzyna Szcześniak, Zbigniew Fojud, Mariola Robakowska, Andrzej Skrzypczak, Adam Voelkel, Agnieszka Marcinkowska. *Polymer Chemistry* 2022, 13, 3154–3170.
4. *Optimization of Ionogel Polymer Electrolytes Composition for Their Best Performance in Electric Double Layer Capacitor*. Piotr Gajewski, Aneta Lewandowska, Katarzyna Szcześniak, Adam Voelkel, Agnieszka Marcinkowska. *ChemElectroChem* 2022, 9, e202200745-1 - e202200745-16.
5. *Modification of Thiol-Ene Ionogels with Octakis(methacryloxypropyl) Silsesquioxane*. Aneta Lewandowska, Piotr Gajewski, Katarzyna Szcześniak, Mariola Sadej, Piotr Patelski, Agnieszka Marcinkowska. *Polymers* 2021, 13, 385.
6. *Gel Polymer Electrolytes with Mixture of Triazolium Ionic Liquids and Propylene Carbonate*. Aneta Lewandowska, Piotr Gajewski, Katarzyna Szcześniak, Agnieszka Marcinkowska. *Gels* 2022, 8, 370.

Oświadczenie współautora

Oświadczam, że w publikacjach 1 - 6 (wymienionych poniżej) mój udział polegał na konsultacjach naukowych i przygotowaniu ostatecznych wersji manuskryptów, a w publikacjach 1, 4 - 6 uczestniczyłem w badaniach elektrochemicznych:

1. *Ionogels Obtained by Thiol-Ene Photopolymerization—Physicochemical Characterization and Application in Electrochemical Capacitors*. Agnieszka Marcinkowska, Piotr Gajewski, Katarzyna Szcześniak, Mariola Sadej, Aneta Lewandowska. *Molecules* 2021, 26, 758.
2. *The Influence of Monomer Structure on the Properties of Ionogels Obtained by Thiol-Ene Photopolymerization*. Aneta Lewandowska, Piotr Gajewski, Katarzyna Szcześniak, Agnieszka Marcinkowska. *Gels* 2021, 7, 214.
3. *Thiol-ene ionogels based on polymerizable imidazolium ionic liquid*. Aneta Lewandowska, Piotr Gajewski, Katarzyna Szcześniak, Zbigniew Fojud, Mariola Robakowska, Andrzej Skrzypczak, Adam Voelkel, Agnieszka Marcinkowska. *Polymer Chemistry* 2022, 13, 3154–3170.
4. *Optimization of Ionogel Polymer Electrolytes Composition for Their Best Performance in Electric Double Layer Capacitor*. Piotr Gajewski, Aneta Lewandowska, Katarzyna Szcześniak, Adam Voelkel, Agnieszka Marcinkowska. *ChemElectroChem* 2022, 9, e202200745-1 - e202200745-16.
5. *Modification of Thiol-Ene Ionogels with Octakis(methacryloxypropyl) Silsesquioxane*. Aneta Lewandowska, Piotr Gajewski, Katarzyna Szcześniak, Mariola Sadej, Piotr Patelski, Agnieszka Marcinkowska. *Polymers* 2021, 13, 385.
6. *Gel Polymer Electrolytes with Mixture of Triazolium Ionic Liquids and Propylene Carbonate*. Aneta Lewandowska, Piotr Gajewski, Katarzyna Szcześniak, Agnieszka Marcinkowska. *Gels* 2022, 8, 370.


signature/podpis

dr inż. Katarzyna Szcześniak
Wydział Technologii Chemicznej
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
Politechnika Poznańska
ul. Berdychowo 4
60-965 Poznań

Statement of co-authorship

I confirm the participation in the following publications:

1. *Ionogels Obtained by Thiol-Ene Photopolymerization—Physicochemical Characterization and Application in Electrochemical Capacitors*. Agnieszka Marcinkowska, Piotr Gajewski, Katarzyna Szcześniak, Mariola Sadej, Aneta Lewandowska. *Molecules* 2021, 26, 758.
2. *The Influence of Monomer Structure on the Properties of Ionogels Obtained by Thiol–Ene Photopolymerization*. Aneta Lewandowska, Piotr Gajewski, Katarzyna Szcześniak, Agnieszka Marcinkowska. *Gels* 2021, 7, 214.
3. *Thiol-ene ionogels based on polymerizable imidazolium ionic liquid*. Aneta Lewandowska, Piotr Gajewski, Katarzyna Szcześniak, Zbigniew Fojud, Mariola Robakowska, Andrzej Skrzypczak, Adam Voelkel, Agnieszka Marcinkowska. *Polymer Chemistry* 2022, 13, 3154–3170.
4. *Optimization of Ionogel Polymer Electrolytes Composition for Their Best Performance in Electric Double Layer Capacitor*. Piotr Gajewski, Aneta Lewandowska, Katarzyna Szcześniak, Adam Voelkel, Agnieszka Marcinkowska. *ChemElectroChem* 2022, 9, e202200745-1 - e202200745-16.
5. *Modification of Thiol-Ene Ionogels with Octakis(methacryloxypropyl) Silsesquioxane*. Aneta Lewandowska, Piotr Gajewski, Katarzyna Szcześniak, Mariola Sadej, Piotr Patelski, Agnieszka Marcinkowska. *Polymers* 2021, 13, 385.
6. *Gel Polymer Electrolytes with Mixture of Triazolium Ionic Liquids and Propylene Carbonate*. Aneta Lewandowska, Piotr Gajewski, Katarzyna Szcześniak, Agnieszka Marcinkowska. *Gels* 2022, 8, 370.


My participation in publications 1-6 includes SEM analysis.

Oświadczenie współautora

Potwierdzam udział w następujących publikacjach:

1. *Ionogels Obtained by Thiol-Ene Photopolymerization—Physicochemical Characterization and Application in Electrochemical Capacitors*. Agnieszka Marcinkowska, Piotr Gajewski, Katarzyna Szcześniak, Mariola Sadej, Aneta Lewandowska. *Molecules* 2021, 26, 758.
2. *The Influence of Monomer Structure on the Properties of Ionogels Obtained by Thiol–Ene Photopolymerization*. Aneta Lewandowska, Piotr Gajewski, Katarzyna Szcześniak, Agnieszka Marcinkowska. *Gels* 2021, 7, 214.
3. *Thiol-ene ionogels based on polymerizable imidazolium ionic liquid*. Aneta Lewandowska, Piotr Gajewski, Katarzyna Szcześniak, Zbigniew Fojud, Mariola Robakowska, Andrzej Skrzypczak, Adam Voelkel, Agnieszka Marcinkowska. *Polymer Chemistry* 2022, 13, 3154–3170.
4. *Optimization of Ionogel Polymer Electrolytes Composition for Their Best Performance in Electric Double Layer Capacitor*. Piotr Gajewski, Aneta Lewandowska, Katarzyna Szcześniak, Adam Voelkel, Agnieszka Marcinkowska. *ChemElectroChem* 2022, 9, e202200745-1 - e202200745-16.
5. *Modification of Thiol-Ene Ionogels with Octakis(methacryloxypropyl) Silsesquioxane*. Aneta Lewandowska, Piotr Gajewski, Katarzyna Szcześniak, Mariola Sadej, Piotr Patelski, Agnieszka Marcinkowska. *Polymers* 2021, 13, 385.
6. *Gel Polymer Electrolytes with Mixture of Triazolium Ionic Liquids and Propylene Carbonate*. Aneta Lewandowska, Piotr Gajewski, Katarzyna Szcześniak, Agnieszka Marcinkowska. *Gels* 2022, 8, 370.

Mój udział w publikacjach 1-6 obejmuje wykonanie analiz SEM.



signature/podpis

dr inż. Mariola Robakowska
Wydział Technologii Chemicznej
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
Politechnika Poznańska
ul. Berdychowo 4
60-965 Poznań

Statement of co-authorship

I confirm the participation in the following publications:

1. *Ionogels Obtained by Thiol-Ene Photopolymerization—Physicochemical Characterization and Application in Electrochemical Capacitors*. Agnieszka Marcinkowska, Piotr Gajewski, Katarzyna Szcześniak, Mariola Sadej, Aneta Lewandowska. *Molecules* 2021, 26, 758.

My participation in publication includes co-authorship of the description of the result.

2. *Thiol-ene ionogels based on polymerizable imidazolium ionic liquid*. Aneta Lewandowska, Piotr Gajewski, Katarzyna Szcześniak, Zbigniew Fojud, Mariola Robakowska, Andrzej Skrzypczak, Adam Voelkel, Agnieszka Marcinkowska. *Polymer Chemistry* 2022, 13, 3154–3170.

My participation in publication includes DSC measurements.

3. *Modification of Thiol-Ene Ionogels with Octakis(methacryloxypropyl) Silsesquioxane*. Aneta Lewandowska, Piotr Gajewski, Katarzyna Szcześniak, Mariola Sadej, Piotr Patelski, Agnieszka Marcinkowska. *Polymers* 2021, 13, 385.

My participation in publication includes co-authorship of the description of the result.

Oświadczenie współautora

Potwierdzam udział w następujących publikacjach:

1. *Ionogels Obtained by Thiol-Ene Photopolymerization—Physicochemical Characterization and Application in Electrochemical Capacitors*. Agnieszka Marcinkowska, Piotr Gajewski, Katarzyna Szcześniak, Mariola Sadej, Aneta Lewandowska. *Molecules* 2021, 26, 758.

Mój udział w publikacji obejmuje współautorstwo w opisie uzyskanych wyników.

2. *Thiol-ene ionogels based on polymerizable imidazolium ionic liquid.* Aneta Lewandowska, Piotr Gajewski, Katarzyna Szcześniak, Zbigniew Fojud, Mariola Robakowska, Andrzej Skrzypczak, Adam Voelkel, Agnieszka Marcinkowska. *Polymer Chemistry* 2022, 13, 3154–3170.

Mój udział w publikacji obejmuje pomiary metodą DSC.

3. *Modification of Thiol-Ene Ionogels with Octakis(methacryloxypropyl) Silsesquioxane.* Aneta Lewandowska, Piotr Gajewski, Katarzyna Szcześniak, Mariola Sadej, Piotr Patelski, Agnieszka Marcinkowska. *Polymers* 2021, 13, 385.

Mój udział w publikacji obejmuje współautorstwo w opisie uzyskanych wyników.

Robakowska

signature/podpis

Poznań, 15.06.2023

prof. dr hab. inż. Adam Voelkel
Wydział Technologii Chemicznej
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
Politechnika Poznańska
ul. Berdychowo 4
60-965 Poznań

Statement of co-authorship

I confirm the participation in the following publications:

1. *Thiol-ene ionogels based on polymerizable imidazolium ionic liquid*. Aneta Lewandowska, Piotr Gajewski, Katarzyna Szcześniak, Zbigniew Fojud, Mariola Robakowska, Andrzej Skrzypczak, Adam Voelkel, Agnieszka Marcinkowska. *Polymer Chemistry* 2022, 13, 3154–3170.
2. *Optimization of Ionogel Polymer Electrolytes Composition for Their Best Performance in Electric Double Layer Capacitor*. Piotr Gajewski, Aneta Lewandowska, Katarzyna Szcześniak, Adam Voelkel, Agnieszka Marcinkowska. *ChemElectroChem* 2022, 9, e202200745-1 - e202200745-16.

My participation in publications 1-2 includes consultations and substantive support in the preparation of publications.

Oświadczenie współautora

Potwierdzam udział w następujących publikacjach:

1. *Thiol-ene ionogels based on polymerizable imidazolium ionic liquid*. Aneta Lewandowska, Piotr Gajewski, Katarzyna Szcześniak, Zbigniew Fojud, Mariola Robakowska, Andrzej Skrzypczak, Adam Voelkel, Agnieszka Marcinkowska. *Polymer Chemistry* 2022, 13, 3154–3170.
2. *Optimization of Ionogel Polymer Electrolytes Composition for Their Best Performance in Electric Double Layer Capacitor*. Piotr Gajewski, Aneta Lewandowska, Katarzyna Szcześniak, Adam Voelkel, Agnieszka Marcinkowska. *ChemElectroChem* 2022, 9, e202200745-1 - e202200745-16.

Mój udział w publikacjach 1-2 obejmuje konsultacje i wsparcie merytoryczne w przygotowaniu publikacji.


signature/podpis

Poznań, 30.01.2023

dr hab. Andrzej Skrzypczak
Wydział Technologii Chemicznej
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
Berdychowo 4
60-965 Poznań

Statement of co-authorship

I confirm the participation in the following publication:

1. *Thiol-ene ionogels based on polymerizable imidazolium ionic liquid*. Aneta Lewandowska, Piotr Gajewski, Katarzyna Szcześniak, Zbigniew Fojud, Mariola Robakowska, Andrzej Skrzypczak, Adam Voelkel, Agnieszka Marcinkowska. *Polymer Chemistry* 2022, 13, 3154–3170.

My participation in publication is estimated to be 5%, and includes synthesis of ionic liquids.

Oświadczenie współautora

Potwierdzam udział w następujących publikacji:

1. *Thiol-ene ionogels based on polymerizable imidazolium ionic liquid*. Aneta Lewandowska, Piotr Gajewski, Katarzyna Szcześniak, Zbigniew Fojud, Mariola Robakowska, Andrzej Skrzypczak, Adam Voelkel, Agnieszka Marcinkowska. *Polymer Chemistry* 2022, 13, 3154–3170.

Mój udział w publikacji szacuję na 5% , obejmuje on syntezę cieczy jonowych.

signature/podpis



Poznań, 24.02.2023

prof. UAM dr hab. Zbigniew Fojud
Wydział Fizyki
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 2
61-614 Poznań

Statement of co-authorship

I confirm the participation in the following publication:

1. *Thiol-ene ionogels based on polymerizable imidazolium ionic liquid.* Aneta Lewandowska, Piotr Gajewski, Katarzyna Szcześniak, Zbigniew Fojud, Mariola Robakowska, Andrzej Skrzypczak, Adam Voelkel, Agnieszka Marcinkowska. *Polymer Chemistry* 2022, 13, 3154–3170.

My participation in publication is estimated to be 5%, it includes conducting and participating in the interpretation of DSC measurement.

Oświadczenie współautora

Potwierdzam udział w następującej publikacji:

1. *Thiol-ene ionogels based on polymerizable imidazolium ionic liquid.* Aneta Lewandowska, Piotr Gajewski, Katarzyna Szcześniak, Zbigniew Fojud, Mariola Robakowska, Andrzej Skrzypczak, Adam Voelkel, Agnieszka Marcinkowska. *Polymer Chemistry* 2022, 13, 3154–3170.

Mój udział w publikacji szacuję na 5%, obejmuje on przeprowadzenie oraz udział w interpretacji pomiarów metodą DSC.

signature/podpis

Poznań, 13.02.2023

mgr inż. Piotr Patelski
Wydział Technologii Chemicznej
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
Politechnika Poznańska
ul. Berdychowo 4
60-965 Poznań

Statement of co-authorship

I confirm the participation in the following publication:

1. *Modification of Thiol-Ene Ionogels with Octakis(methacryloxypropyl) Silsesquioxane*. Aneta Lewandowska, Piotr Gajewski, Katarzyna Szcześniak, Mariola Sadej, Piotr Patelski, Agnieszka Marcinkowska. *Polymers* 2021, 13, 385.

My participation in publication is estimated to be 5%, and includes participation in the synthesis of ionogels.

Oświadczenie współautora

Potwierdzam udział w następującej publikacji:

1. *Modification of Thiol-Ene Ionogels with Octakis(methacryloxypropyl) Silsesquioxane*. Aneta Lewandowska, Piotr Gajewski, Katarzyna Szcześniak, Mariola Sadej, Piotr Patelski, Agnieszka Marcinkowska. *Polymers* 2021, 13, 385.

Mój udział w publikacji szacuję na 5%, obejmuje on udział w syntezie jonozeli.

Patelski Piotr
signature/podpis