

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТИЛОВОГО ЭФИРА МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ИОННО-ЖИДКОСТНОЙ СРЕДЕ

М. Д. Ибрагимова, З. Н. Пашаева, Ф. М. Абдуллаева, Ф. Ю. Юсифзаде,
В. А. Нагиев, Н. М. Алиева, С. Д. Дадашева

Институт нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева НАН Азербайджана
Поступила в редакцию 21.06.2016 г.

Аннотация. Исследованы закономерности радикальной полимеризации бутилового эфира метакриловой кислоты в среде ионных жидкостей на основе муравьиной и уксусной кислоты. Показано, что в отличие от процесса полимеризации в органических растворителях, полимеризация в жидких органических солях приводит к образованию полибутилметакрилата с высоким выходом и высокой молекулярной массой. Полученные в ионно-жидкостной среде, полимеры характеризовались, также относительно повышенной термостойкостью.

Ключевые слова: ионная жидкость, радикальная полимеризация, растворитель, бутиловый эфир метакриловой кислоты

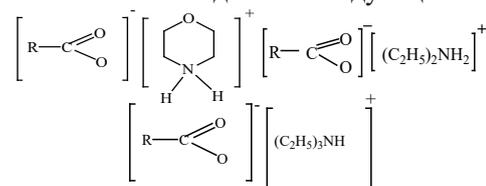
Abstract. The radical polymerization of butyl ether of methacrylic acid in the ionic liquid on the basis of formic and acetic acid has been investigated. It has been shown that unlike to process of polymerization in organic solvents, polymerization in the liquid organic salts leads to the formation of polybutylmethacrylate with a high yield and high molecular weight. Polymers received in the ionic liquid medium were characterized by the rather high thermal stability also.

Keywords: ionic liquids, radical polymerization, solvent, butyl ether of methacrylic acid

Современный подход к решению проблемы замены летучих органических соединений на экологически более безопасные, включает применение ионных жидкостей, характеризующихся низким давлением паров, негорючестью, активирующим влиянием на ряд органических реакций, а также возможностью неоднократного использования в рецикле [1-5]. В ионно-жидкостных средах скорость химических реакций и выход продуктов часто возрастают, в связи с чем неуклонно растет интерес к использованию этого класса реагентов и в синтезе полимеров [6,7]. Ранее проведенные нами исследования по полимеризации бутилового эфира метакриловой кислоты (БЭМАК) в ионно-жидкостной среде на основе муравьиной кислоты и морфолина свидетельствуют о высоком выходе и молекулярной массе полученного полимера по сравнению с полимеризацией указанного мономер-

ра в среде органического растворителя - бензола [8,9].

Цель настоящей работы исследование радикальной полимеризации бутилового эфира метакриловой кислоты в среде ионных жидкостей на основе муравьиной и уксусной кислот, синтезированных с использованием в качестве аминного компонента N-метилпирролидона, ди- или триэтиламина. Указанные ионные жидкости получены взаимодействием кислотного и аминного компонента, взятых в равных молярных соотношениях при температуре 40-60°C. Поведенными исследованиями осуществлен синтез ионных жидкостей следующего состава:



Структуры указанных ионных жидкостей подтверждены данными ЯМР ¹H, ¹³C и ИК спектроскопии [10].

© Ибрагимова М. Д., Пашаева З. Н., Абдуллаева Ф. М., Юсифзаде Ф. Ю., Нагиев В. А., Алиева Н. М., Дадашева С. Д., 2017

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процесс полимеризации БЭМАК осуществляли в отвакуумированных запаянных ампулах в термостатированной бане. Ионную жидкость загружали в стеклянную ампулу и дегазировали при комнатной температуре в вакууме 20 мин, затем добавляли БЭМАК с растворенным в нем радикальным инициатором. Ампулу после трехкратного замораживания в жидком азоте с последующим размораживанием запаивали и помещали в термостат. Процесс осуществляли при массовом соотношении мономера – БЭМАК к реакционной среде – ионная жидкость равных 1.0:0.5-2.0, количестве радикального инициатора 0.2-0.3% в расчете на мономер при температурах полимеризации 60, 80, 130°C. По окончании процесса полимеризации полученные полимерные продукты очищали от непрореагировавшей части мономеров и растворителя – ионной жидкости переосаждением из бензольного раствора в этанол, неоднократно промывали этиловым спиртом и сушили при нагревании в вакууме. В качестве радикального инициатора применяли пероксид бензоила (ПБ) и гидропероксид кумола (ГПК).

Характеристическую вязкость (ХВ) полученных полимеров определяли вискозиметрическим методом в вискозиметре Уббелодде при 23°C с использованием в качестве растворителя метилэтилкетон. Молекулярную массу полимера рассчитывали по формуле $[\eta]=KM\alpha$, где $[\eta]$ – характеристическая вязкость ПБЭМАК; $K=0.715 \times 10^4$; $\alpha=0.75$.

ИК- спектры полимеров снимали на спектрофотометре Фурье фирмы BRUKER с длиной волны 600-4000 см⁻¹. Спектры ЯМР ¹H ¹³C снимали на спектрометре марки “Bruker-300” (AFR) при частоте 300 и 75 Гц.

ТГА проводили на дериватографе “Jupiter449” немецкой Фирмы NETZCH при скорости нагрева 10 град/мин, в инертной среде (азот), в диапазоне 24/20 (К/мин) 650°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс полимеризации в ионно-жидкостной среде осуществлен при широком интервале концентрации БЭМАК (20-75 мас.%). В зависимости от природы ионной жидкости полимеризация протекает в гомогенной, в случае ионной жидкости на основе N – метилпирролидона и уксусной кислоты, или в гетерогенной фазе, с выпадением в осадок полученного полимера по ходу реакции, в случае ионных жидкостей на основе ди- или триэтиламина и муравьиной кислоты.

Проведенными исследованиями установлено, что в среде синтезированных ионных жидкостей, независимо от состава, полимеризация БЭМАК протекает со скоростью выше относительно скорости в органическом растворителе – бензоле и приводит к образованию полимерного продукта с высокой молекулярной массой.

При полимеризации БЭМАК в среде ионной жидкости на основе N-метилпирролидона и уксусной кислоты (ИЖ-1), с повышением концентрации мономера в ионно-жидкостном растворителе, а также радикального инициатора наблюдается увеличение выхода и ММ полученного полимера. Так, при весовом соотношении мономер: ионная жидкость 1:2, температуре полимеризации 80 °C, количестве радикального инициатора ПБ 0,2% масс, продолжительности реакции 10 часов выход полибутилметакрилата составляет 85.96 % масс. При прочих одинаковых условиях в равном весовом соотношении мономера и ионной жидкости 71.83% масс, а при весовом соотношении 1:0.5 наблюдается максимальный выход полибутилметакрилата - 95% масс. С увеличением концентрации инициатора до 0.3%, при равных весовых соотношениях мономера и ионной жидкости конверсия мономера несколько увеличивается и выход полимерного продукта составляет 90.57% масс (табл.1).

В случае осуществлении полимеризации в ионной жидкости на основе муравьиной кислоты и диэтиламина, несмотря на то, что процесс сопро-

Таблица 1.

Влияние условий реакций на процесс полимеризации в среде ИЖ на основе уксусной кислоты и N-метилпирролидона

БЭМАК: ИЖ-1	Инициатор (ПБ), %	T°C	Время реакции, час	Выход, %масс	Характеристическая вязкость	Средняя молекулярная масса
1:0.5	0.2	80	10	95.0	0.86	708000
1:1	0.2	60	15	75.54	0.89	845000
1:1	0.2	80	10	75.0	0.69	548000
1:1	0.2	80	15	78.79	0.71	563000
1:1	0.2	80	20	82.16	0.74	580000
1:1	0.3	80	10	90.57	0.76	607000
1:2	0.2	80	10	85.96	0.65	501000

вождается выпадением полученного полимера в осадок, наблюдаются те же самые закономерности.

Проведенными исследованиями по изучению влияния температуры на полимеризацию БЭМАК в среде исследуемых ионных жидкостей, установлено, что в одних и тех же условиях реакции, при одинаковом количестве инициатора и продолжительности реакции с увеличением температуры от 60 °С до 80 °С скорость процесса возрастает, и наблюдается относительно высокий выход полимера. Так, при полимеризации БЭМАК в среде ИЖ-1, количестве ПБ – 0.2% масс, при равном весовом соотношении мономер: ионная жидкость, при температуре 60 °С и продолжительности полимеризации 15 часов выход полибутилметакрилата составляет 75.54 % масс, а при 80 °С – 78.79 % масс (таблица 1), а в среде ионной жидкости на основе диэтиламина и муравьиной кислоты (ИЖ-2) 74.8 % и 84.07 % масс соответственно (таблица 2).

Показано, что при полимеризации бутилметакрилата в среде ионной жидкости с участием радикального инициатора - ГПК наблюдается относительно высокий выход полибутилметакрилата по сравнению с полимеризацией в присутствии ПБ в идентичных условиях, однако полученные полимеры характеризовались относительно низкой молекулярной массой (таблица 2), что по видимому связано с ростом скорости обрыва цепи при высоких температурах.

Исследована структура синтезированного в среде ионной жидкости, а также в среде органического растворителя полибутилметакрилата методом ИК- и ЯМР- спектроскопии [8].

Так ИК-спектры полибутилметакрилата характеризуются наличием деформационных (1384 см⁻¹) и валентных (2873 см⁻¹) колебаний С-Н связи метильной группы, маятниковых (746 см⁻¹), деформационных (1386 см⁻¹) и валентных (2873 см⁻¹) колебаний С-Н связи в метиленовом фрагменте. Наблюдаемые в спектре полосы поглощения в области 1723 см⁻¹ и 1142, 1238 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям С=О группы и С-О- связи соответственно, а деформационные колебания в области 845, 948 и 1020 см⁻¹ свидетельствуют о наличие С=C связи в альфа положении.

Сравнение интенсивностей полос поглощения С=C связи при альфа положении в ИК- спектре полимеров синтезированных при одинаковых условиях в среде органического растворителя и ионной жидкости различного состава, свидетельствуют об интенсивном протекание процесса полимеризации в ионно-жидкостной среде. Наблюдаемая закономерность соблюдается и при изменении концентрации мономера в ионно-жидкостной среде. Так, оптические плотности полос поглощения С=C связи в полибутилметакрилате, синтезированного при массовом соотношении ионной жидкости к мономеру равных 4:1, температуре реакции 80°С, концентрации инициатора ПБ – 0,5% мас и продолжительности полимеризации 10 часов составляет - D₈₄₅ = 0.040; D₉₄₈ = 0.090; D₁₀₂₀ = 0.047, что намного больше оптических плотностей соответствующих фрагментов в ИК-спектре полимера, синтезированного при соотношении ИЖ: мономер равных 1:1 (D₈₄₅ = 0.33; D₉₄₈ = 0.075 ; D₁₀₂₀ = 0.041).

Таблица 2.

Влияние природы инициатора на процесс полимеризации бутилметакрилата в ионной жидкости

БЭМАК: ИЖ-2	Инициатор, %		Т°С	Продолжительность полимеризации, ч	Выход, %масс	Характеристическая вязкость	Средняя моле- кулярная масса
	ПБ	ГПК					
1:1	-	0.5	130	10	87.41	0.50	365000
1:1	-	0.2	130	10	82.5	0.52	383100
1:2	-	0.2	130	10	80.0	0.51	380000
1:0.5	-	0.2	130	10	97.0	0.52	385000
1:1	0.3	-	80	10	84.93	1.96	1975000
1:1	0.2	-	80	10	80.5	1.99	2200000
1:1	0.2	-	80	15	84.07	2.09	2540000
1:2	0.2	-	80	10	75.6	2.2	2150000
1:0.5	0.2	-	80	10	70.37	2.26	2354000
1:1	0.2	-	60	15	74.81	2.22	2280000

Таблица 3.

Оптические плотности С=C связей в полимере при α-положении

Образцы полимеров	D ₈₄₅	D ₉₄₈	D ₁₀₂₀
Мономер-бутиловый эфир метакриловой кислоты		0.232	0.112
Полибутилметакрилат синтезированный в среде бензола	0.30	0.069	0.036
Полибутилметакрилат синтезированный в среде ионной жидкости (мономер:ионная жидкость=1:1)	0.33	0.075	0.041
Полибутилметакрилат синтезированный в среде ионной жидкости (мономер:ионная жидкость=1:4)	0.040	0.090	0.047

Ибрагимова М. Д., Пашаева З. Н., Абдуллаева Ф. М., Юсуфзаде Ф. Ю., Нагиев В. А., Алиева Н. М., Дадашева С. Д.

^1H ЯМР спектры ПБЭМАК, синтезированные в среде органического, ионно-жидкостного растворителя, характеризуется наличием сигналов протонов метильных групп бутильного фрагмента в области 0.72-0.89 м.д., в кислотном фрагменте в области 1.15-1.25 м.д. (синглетная форма), а также сигналов протонов метоксильной группы в области 3.90-4.10 м.д. (триплетная форма). Протоны метиленовой группы акрилатного фрагмента наблюдаются в области 2.13-2.40 м.д., а протоны метиленовых групп бутильного фрагмента в области 1.35-1.42 м.д.

В ^{13}C ЯМР спектре сигналы атомов углерода наблюдаются в областях 177.17; 64.54; 45.90; 45.03; 30.42; 19.29; 13.47. Сигнал в области 13.47 м.д. соответствует метильной группе бутильного фрагмента, в области 177.17 м.д. наблюдается характеристический сигнал углерода карбонильной группы.

Результаты дифференциального термического анализа продуктов полимеризации бутилового эфира метакриловой кислоты, синтезированных в среде ионной жидкости и органического растворителя - бензола показывает, что термостабильность этих полимеров несколько отличаются и процесс разложения образцов протекает по-разному. Так, температура начала ПБЭМАК полученного в среде бензола соответствует 253,8 °С. Разложение образца протекает двухэтапно с максимумами при 287.1 и 347.2 °С и практически процесс завершается при температуре 405.1 °С. Остаточная масса при 647.8 °С составляет 1.29 % масс.

Процесс разложения образца ПБЭМАК, синтезированного в среде ионной жидкости, полученного на основе уксусной кислоты и N-метилпирролидона протекает одноэтапно и температура начала разложения несколько выше и соответствует 279.3 °С. Несмотря на то, что процесс практически завершается при относительно низкой температуре при 350 °С остаточная масса полимера при 647,9 °С составляет 19.19 % масс.

Процесс разложения образца ПБЭМАК, синтезированного в среде ионной жидкости на основе диэтиламина и муравьиной кислоты протекает, также двухэтапно с максимумами при 292.1 °С и 354.2 °С. Температура начала разложения полимера составляет 258.3 °С, что незначительно выше, чем для полимера полученного в среде бензола, но ниже, чем для полимера, полученного в среде ионной жидкости на основе уксусной кислоты и N-метилпирролидона. Процесс разложения полимера практически завершается при 400.3 °С, а

остаточная масса при 647.5 °С составляет 26.18 %, что значительно выше, чем для полимера полученного в среде органического растворителя – бензола. Это по-видимому связано относительно высокой молекулярной массой полибутилметакрилата ($M=1\ 975\ 000$), синтезированного в среде ИЖ-2, по сравнению с полимером, полученным в среде бензола ($M=506000$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, полученные результаты позволяют говорить о перспективности осуществления

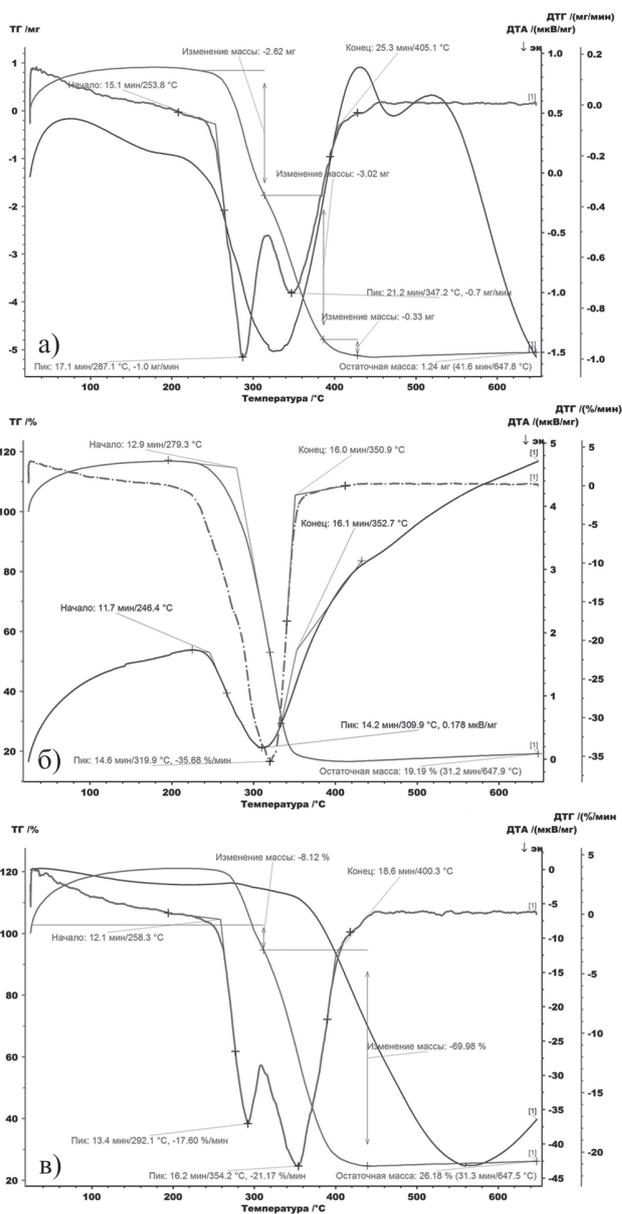


Рис. 1. БЭМАК синтезированный в среде органического растворителя - бензол (а), ионной жидкости на основе N-метилпирролидона и уксусной кислоты (б), а также муравьиной кислоты и диэтиламина (с)

процесса полимеризации метакриловых мономеров в среде ионной жидкости, что обеспечивает высокую конверсию мономера с получением полибутилметакрилата высокой молекулярной массы и термостабильности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A Free-Access Web Database for Thermodynamic Properties of Ionic Liquids / Q. Dong [et al.] // J. Chem. Eng. Data 52. — 2007. — Vol. 52, №4. — P. 1151–1159.
2. Ranu B.C. Ionic Liquid as Catalyst and Reaction Medium – A Simple, Efficient and Green Procedure for Knoevenagel Condensation of Aliphatic and Aromatic Carbonyl Compounds Using a Task-Specific Basic Ionic Liquid / B.C. Ranu, R. Jana // Eur. J. Org. Chem. — 2006. — P. 3767–3770.
3. Olivier-Bourbigou Ionic H. Liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications / Olivier-Bourbigou Ionic H., Magna L., Morvan D. // Appl. Catal. — 2010. — Vol. 373, № 1-2. — P. 1–56.
4. Anastas P.T. Green Solvents. Ionic Liquids/ P. T. Anastas, P. Wasserscheid, A. Stark. — 2013. Vol. 6. — 365 p.
5. Dupont J. Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis / J. Dupont, R.F. De Souza,

P.A.Z. Suarez // Chem. Rev. — 2002. — Vol.102. — P. 3667-3692.

6. Выгодский Я.С. Синтез полимеров в ионных жидкостях / Я.С. Выгодский, Е.И. Лозинская, А.С. Шаплов // Рос.хим.журн. — 2008. — Т. XLVIII, № 6. — С. 40-50.

7. Применения ионных жидкостей в процессах синтеза полимеров в качестве растворителя и катализатора / М.Д. Ибрагимова [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. — 2015. — Т. 23, № 1. — С. 1-10.

8. Ионная жидкость в качестве реакционной среды в радикальной полимеризации бутилового эфира метакриловой кислоты / М.Д. Ибрагимова [и др.] // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. — 2015. — Т. 16, № 1. — С. 48-53.

9. Морфолинформатная ионная-жидкость в качестве реакционной среды в процессе полимеризации бутилового эфира метакриловой кислоты / М.Д. Ибрагимова [и др.] // 1st International Scientific Conference of Young scientist and specialists. — 2014. — 387 p.

10. Qarışqa və sirkə turşusu əsasında yeni tərkib ion mayelərinin sintezi və həll edici kimi tətbiqi / M.C. İbrahimova [və s.] // Müasir biologiya və kimyanın aktual problemləri elmi-praktik konfrans. — 2015. — II hissə. S.145-148.

Институт Нефтехимических процессов

Ибрагимова М. Д., Доктор химических наук, профессор, заведующий отдела «мономеры, олигомеры и катализ», лаборатория «Функциональные олигомеры»

Тел.: +994557019046

E-mail: minaver-ibrahimova@rambler.ru

Пашаева З. Н., аспирантка лаборатории «Функциональные олигомеры»

Тел.: +994505236668

E-mail: ziyaret_chemist@rambler.ru

Абдуллаева Ф. М., докторант, научный сотрудник лаборатории «Функциональные олигомеры»

Тел.: +994517700514

E-mail: faxriye85@mail.ru

Юсифзаде Ф. Ю., ведущий научный сотрудник лаборатории «Функциональные олигомеры»

Тел.: +994518473245

e-mail: nkpi9@mail.ru

Institute of Petrochemical Processes

Ibragimova M. Dj., PhD, head of the department Monomers, oligomers and Catalysis, Laboratory of Functional oligomers

Ph.: +994557019046

E-mail: minaver-ibrahimova@rambler.ru

Pashayeva Z. N., post-graduate student, Laboratory of Functional oligomers

Ph.: +994505236668

E-mail: ziyaret_chemist@rambler.ru

Abdullayeva F. M., PhD, scientific researcher, Laboratory of Functional oligomers

Ph.: +994517700514

E-mail: faxriye85@mail.ru

Yusifzade F. Yu., Head scientific researcher, laboratory of Functional oligomers

Ph.: +994518473245

e-mail: nkpi9@mail.ru

Ибрагимова М. Д., Пашаева З. Н., Абдуллаева Ф. М., Юсифзаде Ф. Ю., Нагиев В. А.,
Алиева Н. М., Дадашева С. Д.

Нагиев В. А., ведущий научный сотрудник ла-
боратории «Функциональные олигомеры»

Тел.: +994503517051

e-mail: ziko-9090@mail.ru

Nagiyev V. A., Head scientific researcher,
laboratory of Functional oligomers

Ph.: +994503517051

e-mail: ziko-9090@mail.ru

Алиева Н. М., старший научный сотрудник ла-
боратории «Физико и физико-химических иссле-
дований»

Тел.: +994557772220

e-mail: nushabaaliyeva2007@gmail.com

Aliyeva N. M., Scientific researcher, laboratory of
Physic and physico-chemical investigates

Ph.: +994557772220

e-mail: nushabaaliyeva2007@gmail.com

Дадашева С. Д., технолог лаборатории
«Функциональные олигомеры»

e-mail: ziyarechem@gmail.com

Dadashova S. D., technologist, laboratory of
Functional oligomers

e-mail: ziyarechem@gmail.com