

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИЭТИЛФУМАРАТА В ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ

Казак С.В.

Иркутский Государственный Университет
г. Иркутск

Ионные жидкости (ИЖ) находят все большее применение в различных технологических процессах. Использование ИЖ в качестве реакционных сред в полимеризационных процессах позволяет достичь более высоких значений молекулярной массы, конверсии, скорости полимеризации и т.п. [1]. Особый интерес представляют ИЖ для полимеризации труднополимеризуемых мономеров. Одним из таких мономеров является диэтилфумарат (ДФ) — представитель ряда производных фумаровой и малеиновой кислот. Сетчатые полимеры на их основе обладают ценными сорбционными свойствами [2]. Изучение возможностей полимеризации ДФ открывает возможности для создания новых технологий и продуктов на основе труднополимеризуемых мономеров.

Целью работы является разработка новых методов полимеризации ДФ с использованием ИЖ и полимеризационных процессов с использованием ИЖ.

Для достижения поставленной цели нами первым этапом был получен ряд трифлатных ИЖ. Выбор класса ИЖ основан на широкой каталитической способности трифлатных ИЖ и их гидрофобности, что облегчает их получение и регенерацию. Основой полученных трифлатных ИЖ является бис(трифторметансульфонил)имид (CF₃SO₂)₂NH.

Нами синтезированы две доступные ИЖ на основе пиридина и бис(трифторметансульфонил)имида – метил- (1) и этилпиридиний (2) бис(трифторметансульфонил)имида:

Строение полученных ИЖ доказано ЯМР-спектроскопией ¹H и ¹³C и соответствует приведенным структурам.

Таблица 1 – Спектр ЯМР ¹H метилпиридиний бис(трифторметансульфонил)имида

| Номер атома | 1, 5 | 2, 4 | 3 | 7 |
|--------------------------|------|------|------|-----------------|
| Группировка | CH | CH | CH | CH ₃ |
| Химический сдвиг δ, м.д. | 8,62 | 7,92 | 8,43 | 4,51 |

В области от 7,91 м.д. до 8,79 м.д. находятся 3 пика, которые отвечают за сигналы протонов в мета-, пара- и орто-положениях в области гетероароматических соединений. Синглет 4,51 м.д. отвечает за метильную группу.

Таблица 2 – Спектр ЯМР ¹H этилпиридиний бис(трифторметансульфонил)имида

| Номер атома | 1, 5 | 2, 4 | 3 | 7 | 8 |
|--------------------------|------|------|------|-----------------|-----------------|
| Группировка | CH | CH | CH | CH ₂ | CH ₃ |
| Химический сдвиг δ, м.д. | 8,74 | 7,97 | 8,45 | 4,58 | 1,58 |

В области от 7,91 м.д. до 8,79 м.д. находятся 3 пика, которые отвечают за сигналы протонов в мета-, пара- и орто-положениях в области гетероароматических соединений. Квартет при 4,58 м.д. и дублет при 1,58 м.д. отвечают за этильную группу.

Полученные ИЖ использовались как растворители в радикальной полимеризации ДФ. Полимеризация проводилась в ампулах, при следующих условиях: инициатор – ДАК, температура полимеризации 80°С. Перед запаиванием ампулы продували аргоном в течение 15 минут. Продукт полимеризации высажен в воду, отделен от ИЖ и высушен. Результаты полимеризации представлены в таблице 3. Максимальный выход полимера составил 41% при времени полимеризации 24 ч.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИЭТИЛФУМАРАТА В ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ

Таблица 3 – Результаты полимеризации

| № опыта | Объемная доля ИЖ в реакционной массе, % | Кол-во инициатора, масс% (от мономера) | Время полимеризации, ч | Конверсия, % |
|---------|---|--|------------------------|--------------|
| | 0 | 1 | 4 | 9,2* |
| 1 | 50,0 | 1 | 4 | 14,5 |
| 2 | 50,0 | 2 | 4 | 22,0 |
| 3 | 50,0 | 1 | 24 | 29,5 |
| 4 | 66,7 | 1 | 4 | 8,5 |
| 5 | 66,7 | 2 | 4 | 15,0 |
| 6 | 50,0 | 2 | 24 | 33,5 |
| 7 | 33,3 | 2 | 24 | 41,0 |

* Неопубликованные данные (кафедра ВМСиОС ИГУ)

Поскольку строение полученных ИЖ отличается незначительно, то и выход продукта в опытах не зависел от вида используемой ИЖ.

Полученные продукты охарактеризованы ЯМР-спектроскопией ¹H и ¹³C и полностью соответствуют полимерному ДЭФ. В спектре ¹³C отсутствуют сигналы при 132,75 м.д., соответствующие углеродным атомам при двойной связи.

Таблица 4 – Спектр ЯМР ¹³C поли-ДЭФ

| | Номер атома | 1, 12 | 2, 11 | 4, 8 | 6, 7 |
|--------------------------|-------------|-----------------|-----------------|-------|------|
| | Группировка | CH ₃ | CH ₂ | C | CH |
| Химический сдвиг δ, м.д. | | 13,8 | 60,0 | 169,5 | 45,7 |

В спектре поли-ДЭФ отсутствуют сигналы при 132,75 м.д., отвечающие за углероды двойной связи, но присутствует пик при 45,753 м.д., отвечающий за алифатические атомы углерода.

Таким образом, использование трифлатных ИЖ позволило впервые получить полимерный ДЭФ с ранее недостижимым выходом 41%.

Полученные результаты открывают возможности для создания новых материалов и технологий с использованием ИЖ на основе труднополимеризуемых мономеров.

Дальнейшими этапами работы является нахождение оптимальных параметров полимеризации ДЭФ и других представителей производных фумаровой и малеиновой кислот, их сополимеризации с другими мономерами, изучение механизма, возможностей использования других типов ИЖ и изучение свойств новых полимеров и сополимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Я. С. Выгодский, Е. И. Лозинская, А. С. Шаплов // Рос. хим. ж. 2004. Т. XLVIII. № 6. с. 40-50.
2. L. Ya. Tsarik, A. Yu. Fedorin, T. D. Kozarenko // G.I.T. Laboratory Journal. 2001. N. 6. P. 278-280.