

УДК 541.64:542.952

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ¹

© 2004 г. Я. С. Выгодский, О. А. Мельник, Е. И. Лозинская, А. С. Шаплов

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова

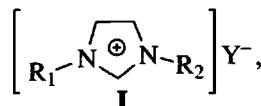
Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 08.07.2003 г.
Принята в печать 24.11.2003 г.

Исследованы закономерности радикальной полимеризации метилметакрилата в ионных жидкостях на основе 1,3-диалкилзамещенного имидазола. Показано, что в отличие от реакции в обычных растворителях полимеризация в жидких органических солях приводит к образованию полиметилметакрилата с высоким выходом и высокой ММ.

В последнее десятилетие повышенный интерес исследователей вызывают ионные жидкости или жидкие органические соли в качестве замены органических растворителей в различных реакциях. Основные особенности ионных жидкостей [1]: нелетучи (имеют низкое давление паров); устойчивы при высоких температурах (до 430°C); малотоксичны ($LD_{50} = 1400$ мг/кг) [2]; негорючи и невзрывоопасны; катализируют многие химические реакции; могут быть использованы в рецикле; в ионных жидкостях хорошо растворяются самые различные органические, неорганические, металлоорганические соединения, что позволяет в одной фазе получать необычное сочетание реагентов; они весьма хорошо смешиваются с обычными растворителями (ацетонитрилом, бензолом, толуолом, хлористым метиленом); ионные жидкости характеризуются высокой химической и термической стабильностью.

Кроме того, скорость химических реакций и выход продуктов часто возрастают в таких средах [3, 4]. Особое место среди ионных жидкостей занимают соли 1,3-диалкилзамещенного имидазола, применение которых обусловлено простотой получения, относительной устойчивостью к действию влаги и воздуха, хорошей совместимостью с различными органическими и металлоорганическими соединениями [1, 5]:



где $Y^- = NO_3^-, NO_2^-, BF_4^-, PF_6^-, Cl^-, Br^-, I^-, ClO_4^-$, SbF_6^- (неорганические анионы) и CF_3COO^- , $CF_3SO_3^-$, $C_3F_7COO^-$, CH_3COO^- , $C_4F_9SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$ (органические анионы); $R_1 = R_2 = Me, Et, Pr, Bu$ и т.д. или $R_1 \neq R_2$.

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к использованию таких растворителей и в синтезе полимеров. Нами впервые поликонденсацией в ионных средах синтезированы полиимиды, полиамиды и другие полимеры высокой ММ [6, 7]. В то же время при полимеризации в ионных жидкостях (преимущественно применяли 1-метил-3-бутилимидазол гексафторфосфат) ранее не удавалось получать высокомолекулярные полимеры: известны олигомерные полиолефины и полиакрилаты со сравнительно невысокими ММ [8–11].

Поскольку, как нами было установлено [6, 7], природа ионных жидкостей очень существенно влияет на поликонденсационные процессы, можно было ожидать проявления подобного эффекта и в радикальной полимеризации. В свете этого цель настоящей работы – исследование радикальной полимеризации ММА в ионных растворителях разного строения.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-03-33176).

E-mail: yasvyg@ineos.ac.ru (Выгодский Яков Семенович).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

MMA и алкилбромиды ("Aldrich") перегоняли перед использованием. ДАК очищали перекристаллизацией из метанола. N-метилимидазол ("Merck"), имидазол ("Merck"), тетрафторборат аммония, гексафторфосфат калия, бис-трифторометансульфонимид лития ("Fluka"), ацетат серебра ("Fluka"), нитрат серебра, Ag_2SiF_6 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ использовали без дополнительной очистки.

Синтез ионных жидкостей

Способ получения ионных жидкостей определялся строением катиона и аниона.

Синтез несимметричной ионной жидкости. Бромистый бутил (21.48 мл, 0.2 моля) из капельной воронки прикашивали к 1-метилимидазолу (15.84 мл, 0.2 моля) при комнатной температуре. Смесь кипятили с обратным холодильником 5–6 ч. Полученную ионную жидкость (1-бутил-3-метилимидазолий бромид) сушили 5 ч в вакууме при 70°C. Выход составил 33.5 г (77%).

Найдено, %: C 43.14; H 6.61; Br 36.96; N 13.59.

Для $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br}$

вычислено, %: C 43.81; H 6.84; Br 36.46; N 13.66.

ИК-спектр (KBr): 3170 (cp), 3120 (cp), 2980 (cp), 2950 (cp), 2890 (cp), 1580 (м), 1472 (сл), 1390 (cp), 1350 (cp), 1180 (сл), 1040 (сл), 770 cm^{-1} (cp).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 400 МГц; δ_{H} , м.д.; J , Гц; 20°C): $\delta_{\text{H}} = 0.91$ (т, 3 Н, CH_3 , $J(\text{HH}) = 7.6$ Гц), 1.34 (м, 2 Н, CH_2CH_3 , $J(\text{HH}) = 7.2$ Гц), 1.93 (м, 2 Н, NCH_2CH_2 , $J(\text{HH}) = 7.2$ Гц), 4.23 (с, 2 Н, NCH_3 , $J(\text{HH}) = 7.3$ Гц), 4.52 (т, 2 Н, NCH_2 , $J(\text{HH}) = 7.2$ Гц), 8.27 (с, 1 Н, H4 (Im)), 8.37 (с, 1 Н, H5 (Im)), 10.02 (с, 1 Н, H2 (Im)).

Синтез симметричной ионной жидкости. N-алкилирование имидазола. 9.06 г (0.1332 моля) имидазола добавляли в раствор металлического натрия (3.33 г, 0.1449 моля) в жидком амиаке (200 мл), содержащем небольшое количество нитрата железа, до полного растворения. Затем 2 ч прикашивали при перемешивании бутилбромид (21.29 г, 0.173 моля). После испарения амиака остаток растворяли в воде и экстрагировали продукт хлороформом. Полученный N-

бутилимидазол перегоняли в вакууме (79°C/1 мм рт. ст.); выход 44%.

Найдено, %: C 67.87; H 10.17; N 22.75.

Для $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2$

вычислено, %: C 67.74; H 9.68; N 22.58.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 400 МГц; δ_{H} , м.д.; J , Гц; 20°C): $\delta_{\text{H}} = 0.78$ (т, 3 Н, CH_3 , $J(\text{HH}) = 7.4$ Гц), 1.15 (м, 2 Н, CH_2CH_3 , $J(\text{HH}) = 7.3$ Гц), 1.58 (м, 2 Н, NCH_2CH_2 , $J(\text{HH}) = 7.2$ Гц), 3.77 (т, 2 Н, NCH_2 , $J(\text{HH}) = 7.3$ Гц), 6.75 (с, 1 Н, H4 (Im)), 6.89 (с, 1 Н, H5 (Im)), 7.30 (с, 1 Н, H2 (Im)).

Кватернизация N-алкилированного имидазола. Бромистый бутил (21.48 мл, 0.2 моля) прикашивали к 1-бутилимидазолу (19.11 г, 0.15 моля) при охлаждении. Затем реакционную массу кипятили с обратным холодильником 9–12 ч. Полученную ионную жидкость (1,3-дибутилимидазолий бромид) сушили в вакууме при 70°C 5 ч. Выход 33.3 г (83%).

Найдено, %: C 49.84; H 7.95; N 10.71; Br 30.96.

Для $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{Br}$

вычислено, %: C 50.59; H 8.05; N 10.73; Br 30.62.

ИК-спектр (KBr): 1575 (с), 1261 (ср), 1170 (с), 1030 (с), 880 (ср), 770 cm^{-1} (ср).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 400 МГц; δ_{H} , м.д.; J , Гц; 20°C): $\delta_{\text{H}} = 0.90$ (т, 6 Н, CH_3 , $J(\text{HH}) = 7.5$ Гц), 1.33 (м, 4 Н, CH_2CH_3 , $J(\text{HH}) = 7.2$ Гц), 1.93 (м, 4 Н, NCH_2CH_2 , $J(\text{HH}) = 7.3$ Гц), 4.53 (т, 4 Н, NCH_2 , $J(\text{HH}) = 7.3$ Гц), 8.31 (с, 2 Н, H4,5 (Im)), 10.15 (с, 1 Н, H2 (Im)).

Ионный обмен. 4.71 г (0.018 моля) 1,3-дибутилимидазолий бромида растворяли в 25 мл ацетона. К полученному раствору при перемешивании добавляли 1.89 г (0.018 моля) NH_4BF_4 . Реакцию проводили при комнатной температуре и перемешивании 36 ч. Осадок белого цвета отфильтровывали, из фильтрата на роторном испарителе отгоняли растворитель. Полученный 1,3-дибутилимидазолий тетрафторборат сушили 5 ч в вакууме при 70°C. Выход 85%.

Найдено, %: C 48.53; H 7.95; N 10.21; F 3.81; F 26.94.

Для $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{BF}_4$

вычислено, %: C 49.21; H 7.94; N 10.46; F 4.04; F 28.37.

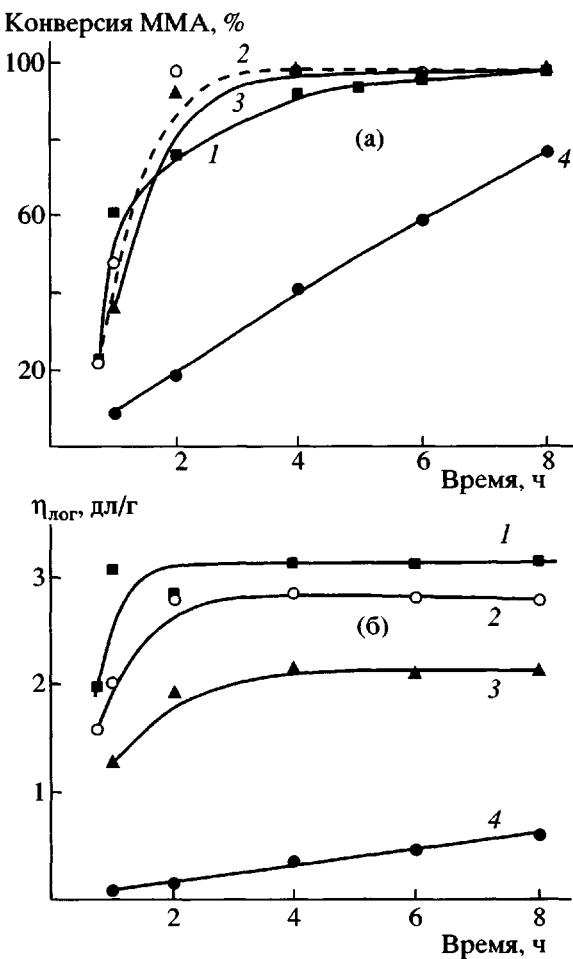


Рис. 1. Зависимость выхода (а) и логарифмической вязкости ПММА (б) от продолжительности реакции. $T = 60^\circ\text{C}$, [ДАК] = 0.5 мас. %, 50%-ный раствор ММА в ионной жидкости формулы I с $R_1 = R_2 = n\text{-C}_4\text{H}_9$, $Y^- = \text{BF}_4^-$ (1), PF_6^- (2), SbF_6^- (3); 4 – полимеризация в бензоле.

ИК-спектр (KBr): 3160 (cp), 3121 (cp), 2970 (c), 2950 (cp), 2890 (cp), 1580 (cp), 1480 (cp), 1180 (сл), 1080 (c), 860 (cp), 770 cm^{-1} (cp).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 400 МГц; δ_{H} , м.д.; J , Гц; 20°C): $\delta_{\text{H}} = 0.89$ (т, 6 H, CH_3 , $J(\text{HH}) = 7.3$ Гц), 1.31 (м, 4 H, CH_2CH_3 , $J(\text{HH}) = 7.3$ Гц), 1.83 (м, 4 H, NCH_2CH_2 , $J(\text{HH}) = 7.3$ Гц), 4.20 (т, 4 H, NCH_2 , $J(\text{HH}) = 7.3$ Гц), 7.57 (с, 2 H, H4,5 (Im)), 8.74 (с, 1 H, H2 (Im)).

Синтез ПММА

Ионную жидкость загружали в стеклянную ампулу и дегазировали при комнатной температуре в вакууме 20 мин, добавляли ММА с раствор-

ренным в нем ДАК. Ампулу после трехкратного замораживания в жидком азоте с последующим размораживанием запаивали в вакууме и помещали в термостат. Полимеризацию проводили при 60°C . Полимеры очищали переосаждением из растворов в хлороформе в метанол, многократно промывали метанолом и сушили при нагревании в вакууме.

Логарифмическую вязкость растворов ПММА измеряли в вискозиметре Оствальда для раствора 0.05 г полимера в 10.0 мл хлороформа при 25°C . ММ полимеров оценивали методом ГПХ (жидкостной хроматограф *“Bruker LC21”*, CH_2Cl_2 , 20°C , ПС-стандарты). Спектры ЯМР ^1H снимали на спектрометре *“Bruker AMX-400”*, ИК-спектры – на спектрометре *“NICOLET MAGNA-750”*.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При анализе растворимости ММА в разных ионных жидкостях было установлено, что этот мономер растворяется в ионных растворителях, имеющих следующие анионы: BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, CH_3COO^- , и не растворим в солях с анионами Br^- , NO_3^- , HSO_4^- , HSiF_6^- . Концентрацию ММА в ионной жидкости варьировали от 20 до 80 мас. %. Полученные полимеры представляли собой как прозрачные, так и непрозрачные твердые растворы ПММА в органической соли, которую удаляли при переосаждении полимера в метанол.

Как видно из рис. 1а, во всех ионных растворителях наблюдается высокая скорость полимеризации ММА, намного превышающая скорость полимеризации в бензоле. Наиболее высокомолекулярный ПММА получен в $[1,3\text{-Bu}_2\text{Im}]^+\text{BF}_4^-$, несколько меньшие значения η_{\log} имеют полимеры, синтезированные в ионных жидкостях с анионами PF_6^- и SbF_6^- (рис. 1б).

Согласно литературным данным, столь необычное протекание радикальной полимеризации может быть объяснено следующим образом. Предполагается, что ионные жидкости имеют низкие значения констант скорости передачи цепи и стабилизируют активный радикал в свободнорадикальной полимеризации [10]. Кроме того,

константа скорости роста цепи может возрастать в ионных растворителях вследствие локальных стерических факторов [4].

Заметно влияет на полимеризацию в ионных средах концентрация инициатора (рис. 2а). Так, при реакции в $[1,3\text{-Bu}_2\text{Im}]^+\text{BF}_4^-$ с малыми количествами инициатора (0.1–0.2 мас. %) образуются полимеры с наиболее высокими ММ, но меньшими выходами, что обусловлено небольшим количеством свободных радикалов в системе. При содержании ДАК 0.7–1.0 мас. % получены полимеры с высокими выходами, но с меньшими ММ. Дальнейшее увеличение количества инициатора приводит к снижению как выхода, так и ММ полимеров.

Изучение влияния концентрации мономера в ионной жидкости (рис. 2б) показало, что при повышении содержания MMA от 20 до 30 мас. % увеличивается конверсия MMA, которая затем практически не меняется (95–97%). Логарифмическая вязкость ПММА растет в интервале концентраций 20–50%, достигает максимальных значений для 50–70%-ных растворов MMA в ионных жидкостях, а при концентрации MMA более 70% наблюдается ее резкое понижение, по-видимому, за счет повышения скорости реакции обрыва цепи. Таким образом, были найдены оптимальные значения концентрации инициатора (0.5%) и концентрации MMA в ионном растворителе (50–60%).

Известно [5], что свойства ионных жидкостей определяются строением катиона 1,3-диалкилзамещенного имидазолия (большую роль играют симметрия, длина алкильных заместителей, наличие гидрофобных групп) и степенью локализации заряда на анионе. Чтобы установить, как в свою очередь влияет природа ионной среды на конверсию и ММ образующихся полимеров, была изучена радикальная полимеризация MMA в растворителях разного строения (таблица). Следует отметить, что во всех использованных ионных жидкостях при продолжительности реакции 4 ч полимеры образуются с высокими выходами (90–98%), в то время как в бензоле в таких условиях конверсия MMA не превышает 41%. При полимеризации MMA в растворителях с асимметричным строением катиона была исследована зависимость η_{\log} ПММА от длины алкильного радикала (таблица, опыты 2–6). Найдено, что с увеличени-

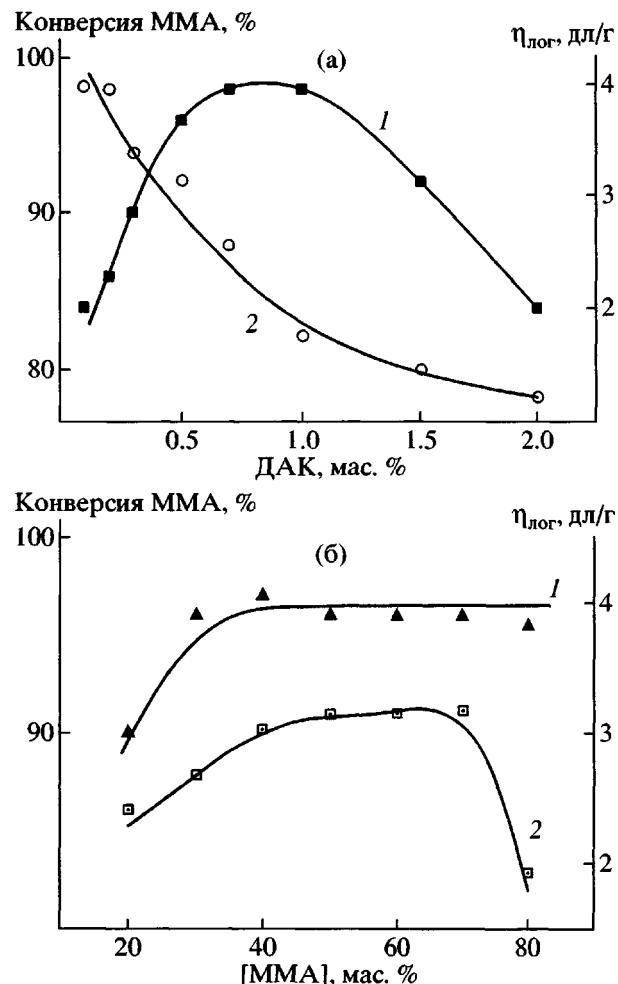


Рис. 2. Зависимость выхода (1) и логарифмической вязкости ПММА (2) от концентрации ДАК (а) и концентрации MMA в растворе I с $R_1 = R_2 = n\text{-C}_4\text{H}_9$, $Y^- = \text{BF}_4^-$ (б). Продолжительность реакции 6 ч, $T = 60^\circ\text{C}$. а – 50%-ный раствор MMA в ионной жидкости; б – 0.5 мас. % ДАК.

ем числа атомов углерода в цепи заместителя от 3 до 7 η_{\log} образующихся полимеров уменьшилась практически в 2 раза (3.0 и 1.55 дL/g соответственно). В указанных выше условиях полимер с наибольшей молекулярной массой ($M_w = 5130000$) и невысокой полидисперсностью получен в ионной жидкости с симметричным строением катиона – $[1,3\text{-Bu}_2\text{Im}]^+\text{BF}_4^-$ (опыт 7). Полимеризация MMA в $[1-n\text{-Bu}-3-(i\text{-Bu})\text{Im}]^+\text{BF}_4^-$ протекает с образованием полимера меньшей ММ (опыт 8).

Влияние аниона на полимеризацию MMA хорошо видно при сопоставлении данных для ион-

Влияние природы жидкости на радикальную полимеризацию ММА (время реакции 4 ч, $T = 60^\circ\text{C}$, [ДАК] = 0.5 мас. %, [ММА] = 50 мас. %)

Опыт, № CH	Ионная жидкость			Выход ПММА, %	η_{\log}^* ПММА, дЛ/г
	R ₁	R ₂	Y		
1	CH ₃	C ₂ H ₅	(CF ₃ SO ₂) ₂ N	98	3.06
2	CH ₃	C ₃ H ₇	BF ₄ ⁻	93	3.0
3	CH ₃	C ₄ H ₉	BF ₄ ⁻	92	2.70
4	CH ₃	C ₅ H ₁₁	BF ₄ ⁻	91	2.86
5	CH ₃	C ₆ H ₁₃	BF ₄ ⁻	90	1.58
6	CH ₃	C ₇ H ₁₅	BF ₄ ⁻	95	1.55
7	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	BF ₄ ⁻	92	3.13**
8	C ₄ H ₉	изо-C ₄ H ₉	BF ₄ ⁻	96	2.30
9	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	PF ₆ ⁻	98	2.85
10	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	SbF ₆ ⁻	98	2.13
11	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	CH ₃ COO ⁻	17***	0.68
12	Бензол****			41	0.36

* Для растворов 0.05 г ПММА в 10 мл CHCl₃ при 25°C.

** $M_w = 51.3 \times 10^5$, $M_n = 28.7 \times 10^5$, $M_w/M_n = 1.79$.

*** Полимер выпадает из раствора.

**** Для сравнения.

ной жидкости симметричного строения [1,3-Bu₂Im]⁺Y⁻ при Y⁻ = BF₄⁻, PF₆⁻ и SbF₆⁻ (опыты 7, 9, 10). Как было отмечено выше, в ряду растворителей с перечисленными анионами уменьшается молекулярная масса ПММА. При полимеризации в [1,3-Bu₂Im]⁺CH₃COO⁻ образующийся полимер выпадает из раствора в ионной жидкости (опыт 11), что, по-видимому, препятствует дальнейшему росту ММ. В этом случае значительно снижаются выход и η_{\log} полимера.

По своим термическим характеристикам (T_c и температура начала разложения) ПММА, синтезированный в ионных жидкостях, практически идентичен полимеру, полученному обычными способами.

Таким образом, радикальная полимеризация MMA в среде ионных жидкостей на основе 1,3-диалкилзамещенного имидазола протекает с высокой конверсией (по сравнению с обычными орга-

ническими растворителями), приводит к образованию высокомолекулярных полимеров, при этом природа ионного растворителя существенно влияет на ход процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Welton T. // Chem. Rev. 1999. V. 99. № 8. P. 2071.
2. Pernak J., Czerwkoicz A., Pozniak R. // Ind. Eng. Chem. Res. 2001. V. 40. P. 2379.
3. Выгодский Я.С., Лозинская Е.И., Шаплов А.С. // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 12. С. 2350.
4. Wasserscheid P., Welton T. Ionic Liquids in Synthesis. Weinheim: Wiley, 2003.
5. Seddon K.R. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 1997. V. 68. P. 351.
6. Выгодский Я.С., Лозинская Е.И., Шаплов А.С. // Докл. РАН. 2001. Т. 381. № 5. С. 634.
7. Vygodskii Ya.S., Lozinskaya E.I., Shaplov A.S. // Macromol. Rapid Commun. 2002. V. 23. № 12. P. 676.

8. Carmichael A.J., Haddleton D.M., Bon S.A.F., Seddon K.R. // *Chem. Commun.* 2000. № 14. P. 1237.
9. Zhang H., Hong K., Mays W. // *Polym. Prepr.* 2001. V. 42. № 2. P. 583.
10. Benton M.G., Brazel C.S. // *Polym. Prepr.* 2002. V. 43. № 2. P. 881.
11. Harrison S., Mackenzie S., Haddleton D.M. // *Polym. Prepr.* 2002. V. 43. № 2. P. 883.

Free-Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in Ionic Liquids

Ya. S. Vygodskii, O. A. Mel'nik, E. I. Lozinskaya, and A. S. Shaplov

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—The free-radical polymerization of methyl methacrylate in ionic liquids based on 1,3-dialkyl-substituted imidazole was studied. In contrast to the case of common solvents, the polymerization in liquid organic salts was shown to afford high-molecular-mass poly(methyl methacrylate) with a high yield.