

## Содержание

Применение ионных жидкостей в процессах синтеза полимеров в качестве растворителя и катализатора М. Д. ИБРАГИМОВА, А. Г. АЗИЗОВ, З. Н. ПАШАЕВА, Ф. М. АБДУЛЛАЕВА, Ф. Ю. ЮСИФЗАДЕ, С. Д. ДАДАШЕВА . . . . .	225
Продукты термолитиза тавантолгойского каменного угля Н. И. КОПЫЛОВ, Ю. Д. КАМИНСКИЙ, Ж. ДУГАРЖАВ, Б. АВИД, Ю. В. ПАТРУШЕВ . . . . .	235
Переработка отхода производства линейного полиэтилена В. О. КУДЫШКИН, Р. Х. МАДИЕВ, А. А. САРЫМСАКОВ, С. Ш. РАШИДОВА . . . . .	247
Гидротермальный синтез цеолита типа левинита Г. А. МАМЕДОВА . . . . .	253
Влияние степени обводненности нефти на состав парафиновых углеводородов межфазных слоев водонефтяных эмульсий Н. А. НЕБОГИНА, И. В. ПРОЗОРОВА, Н. В. ЮДИНА . . . . .	257
Особенности процессов пирометаллургической переработки полиметаллических руд Чукотконского месторождения (Красноярский край) М. В. ПАВЛОВ, И. В. ПАВЛОВ, В. Ф. ПАВЛОВ, О. В. ШАБАНОВА, А. В. ШАБАНОВ . . . . .	263
Мягкий механохимический синтез молибдата кальция Р. Н. РУМЯНЦЕВ, И. В. БАБИЧЕВ, А. А. ИЛЬИН . . . . .	267
Сорбция индия, железа и цинка из многокомпонентных систем на аминоксидных смолах К. Л. ТИМОФЕЕВ, А. В. УСОВ, Г. И. МАЛЬЦЕВ, И. Л. ТУТУБАЛИНА . . . . .	273
Экстракция цинка из хлоридных растворов смесями триалкилфосфиноксида и пара-трет-бутилфенола И. Ю. ФЛЕЙТЛИХ, Г. Л. ПАШКОВ, Л. К. НИКИФОРОВА, Н. А. ГРИГОРЬЕВА . . . . .	279
Состав структурных фрагментов, связанных эфирными и сульфидными мостиками в молекулах смолистых веществ природного битума Ашальчинского месторождения (Татарстан) Т. В. ЧЕШКОВА, Т. А. САГАЧЕНКО, Р. С. МИН . . . . .	285
Твердофазный синтез вольфрамата меди на основе системы $\text{CuSO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--WO}_3$ Г. К. ШУРДУМОВ, Ю. Л. КАРДАНОВА, К. А. БУЗДОВ, Б. К. ШУРДУМОВ . . . . .	291
Pd-стекловолоконистые катализаторы селективного гидрирования ацетилена Ю. К. ГУЛЯЕВА, Б. С. БАЛЪЖИНИМАЕВ . . . . .	299
Влияние ингибирующих присадок на состав парафиновых отложений газоконденсата Уренгойского месторождения И. В. ЛИТВИНЕЦ, И. В. ПРОЗОРОВА . . . . .	309
Итоги Программы "Десятилетие образования для устойчивого развития" на примере Института химии и проблем устойчивого развития РХТУ им. Д. И. Менделеева Н. П. ТАРАСОВА, Д. И. МУСТАФИН, Е. С. ОГАНЕСЯН. . . . .	317

УДК 541.64:542.952

DOI: 10.15372/KhUR20150301

## Применение ионных жидкостей в процессах синтеза полимеров в качестве растворителя и катализатора

М. Д. ИБРАГИМОВА, А. Г. АЗИЗОВ, З. Н. ПАШАЕВА, Ф. М. АБДУЛЛАЕВА, Ф. Ю. ЮСИФЗАДЕ, С. Д. ДАДАШЕВА

*Институт нефтехимических процессов им. академика Ю. Г. Мамедалиева НАН Азербайджана, проспект Ходжалы, 30, Баку AZ 1025 (Азербайджан)**E-mail: ziyaret\_chemist@rambler.ru*

(Поступила 19.09.14; после доработки 20.11.14)

### Аннотация

Представлен краткий обзор, посвященный применению ионных жидкостей в качестве потенциальных реакционных сред и каталитических систем в синтезе полимеров. Описаны наиболее известные направления синтеза полимеров с применением ионных жидкостей. Показаны преимущества процесса полимеризации в ионных жидкостях по сравнению с традиционными растворителями: высокий выход полимера, улучшенные свойства полимера, легкость его выделения из реакционной среды.

**Ключевые слова:** ионная жидкость, катализатор, полимеризация, соли органических кислот, сополимеризация, токсичный, реакционная среда

### ВВЕДЕНИЕ

Замена токсичных, взрывоопасных и агрессивных реакционных сред на альтернативные (суперкритические –  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ) или на ионные жидкости – один из активно развиваемых в последние годы подходов к решению экологической проблемы, связанной с пагубным влиянием традиционных растворителей на окружающую природу.

Ионные жидкости (ИЖ) представляют огромный класс соединений, соли органических кислот, жидкие при комнатной или близкой к ней температуре. Число ИЖ лимитировано определенными составляющими ионами.

Основное отличие этих соединений от обычных солей заключается в том, что они состоят не из молекул, а из ионов, чем и объясняется своеобразие их физико-химических свойств.

Ионные жидкости известны еще с 1914 г., когда русский ученый П. Вальден получил первую ионную жидкость с температурой плавления  $12\text{ }^\circ\text{C}$  [1]. Первая публикация на эту

тему вышла в 1888 г. и была посвящена получению этаноламмонийнитрата с температурой плавления  $52\text{--}55\text{ }^\circ\text{C}$ . В 1934 г. был получен патент на новый способ растворения целлюлозы при температуре ниже  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , где также упоминалось о жидкой четвертичной аммониевой соли – ионной жидкости [2].

В 1940–1980 гг. были синтезированы ИЖ самого различного состава, интерес к которым резко возрос с 1990 г. Они находят применение в самых различных областях в качестве реакционной среды [3], растворителя [4], электролитов в электрических батареях [5], пластификаторов [6], катализатора [7, 8] и т. д.

Известны три основных метода синтеза ИЖ [9, 10]:

– реакция обмена между солью серебра, содержащей необходимый анион  $\text{B}^-$ , и галогенпроизводным с необходимым катионом  $\text{A}^+$ :  
$$\text{Ag}^+\text{B}^- + \text{A}^+\text{Hal}^- \rightarrow \text{A}^+\text{B}^- + \text{AgHal}$$

– реакция кватернизации N-алкилгалогенпроизводного с галогенидами металла:  
$$=\text{N}^+-\text{AlkHal}^- + \text{MeHal}_n \rightarrow =\text{N}^+-\text{AlkMeHal}_n^- + 1$$

– реакционный обмен на ионообменных смолах или глинах.

Особый интерес представляют методики синтеза без использования галогенсодержащих соединений, в частности хлоридов, так как они ухудшают свойства ИЖ в электрохимических процессах и в каталитических реакциях [11].

Повышенное внимание к ИЖ обусловлено наличием у них следующих специфических свойств:

- широкий интервал жидкого состояния ( $>300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и низкие температуры плавления ( $T_{\text{пл}} < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ );
- высокая удельная электропроводность;
- высокая полярность;
- хорошая растворяющая способность по отношению к разнообразным неорганическим, металлоорганическим и органическим соединениям и полимерам природного и синтетического происхождения;
- каталитическая активность, обеспечивающая повышение селективности органических реакций и выхода целевого продукта [12];
- нелетучесть, возможность многократного использования;
- негорючесть, невзрывоопасность, нетоксичность [13] и обусловленное этим отсутствие вредного воздействия на окружающую среду;
- безграничные возможности в направленном синтезе ИЖ с заданными свойствами.

Указанные свойства обеспечивают широкий объем и многогранность областей применения ИЖ, а также создание экологически и экономически приемлемых технологий на их основе. Они зарекомендовали себя как системы, перспективные в различных областях применения: в рефрактометрии, в электрохимических сенсорах (потенциометрические сенсоры, вольтамперометрические биосенсоры, газовые сенсоры); в катализе и органическом синтезе (как каталитические среды и растворители); при синтезе полимеров путем полимеризации, поликонденсации; в электрохимии (топливные элементы, химические источники тока, батареи, электроокисление и электровосстановление органических и неорганических соединений, электроосаждение, очистка и полирование металлов).

Ионные жидкости чаще всего привлекают внимание исследователей как каталитические системы и компоненты катализаторов, а также как растворитель в процессах синтеза полимеров.

До конца прошлого века применение ИЖ (в основном чувствительных к влаге галогеналюминатных органических солей) в химии высокомолекулярных соединений (ВМС) ограничивалось полимеризацией олефинов (этилена, пропилена, *n*-бутилена-1) в присутствии катализаторов Циглера – Натта и Ni-катализаторов, а также электрохимическим синтезом электропроводных полимеров (политиофен, полипиррол и др.) [14–16]. С осуществлением синтеза коммерчески доступных и химически стойких ИЖ на основе катионов 1-этил-3-метилимидазола (ЭМИ)<sup>+</sup>, 1-бутил-3-метилимидазола (БМИ)<sup>+</sup> и фторсодержащих анионов  $\text{PF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  расширились области применения ИЖ в химии высокомолекулярных соединений.

Участие ИЖ в полимеризации обеспечивает высокую скорость этого процесса, возможность направленной модификации свойств полимеров [17, 18], а также влияет на поробразование и электропроводность функциональных полимерных материалов [19–25]. В проведенных многочисленных исследованиях установлено, что использование ИЖ благодаря разнообразию в них катион-анионных комбинаций обеспечивает избирательность, селективность и высокий выход целевых продуктов.

Цель настоящего обзора – анализ известных литературных данных, связанных с применением ИЖ в качестве растворителя и катализатора в синтезе полимеров; оценка влияния ионной природы на процессы формирования и свойства полимеров.

Представленные литературные данные могут стимулировать дальнейшие исследования в этой области, так как направленное изменение структуры катионов и анионов позволяет получать ИЖ с определенной областью температур жидкого состояния, хорошей растворяющей способностью и каталитической активностью для синтеза полимеров различных классов, как полимеризационных, так и поликондесационных.

#### СВОБОДНОРАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Свободнорадикальная полимеризация – основной метод в полимерной промышленности для производства целого ряда полимеров [26]. Ионные жидкости в качестве растворителя впервые применялись в свободнора-