

**Для цитирования:**

Ибрагимова М.Д., Велиева Ф.М., Пашаева З.Н., Юсифзаде Ф.Ю., Абдуллаева Ф.М., Нагиев В.А. Некоторые кинетические параметры процесса радикальной полимеризации бутилового эфира метакриловой кислоты в ионной жидкости. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 12. С. 75–79.

**For citation:**

Ibragimova M.D., Velieva F.M., Pashaeva Z.N., Yusifzade F.Yu., Abdullaeva F.M., Nagiev V.A. Some kinetic parameters of process of radical polymerization of butyl ester of methacrylic acid in ion liquid. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 12. P. 75–79.

УДК: 001.57:541.48; 542.61

**М.Д. Ибрагимова, Ф.М. Велиева, З.Н. Пашаева, Ф.Ю. Юсифзаде, Ф.М. Абдуллаева, В.А. Нагиев**

Минавер Джафар гызы Ибрагимова, Зиярет Наги кызы Пашаева (✉), Фарида Юсиф Юсифзаде, Фахрия Магамед Абдуллаева, Вагиф Али Нагиев

Лаборатория функциональных олигомеров, Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Ма-  
медалиева Национальной Академии Наук Азербайджана, 30, пр. Ходжалы, Баку, AZ 1025  
e-mail: minaver-ibrahimova@rambler.ru, ziyaret\_chemist@rambler.ru (✉), nkpi9@mail.ru, faxri-  
ye85@mail.ru, ziko-9090@mail.ru

Фируза Мевсум кызы Велиева

Лаборатория информатики и моделирования, Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Ма-  
медалиева Национальной Академии Наук Азербайджана, 30, пр. Ходжалы, Баку, AZ 1025  
e-mail: firuza1@aport2000.ru

**НЕКОТОРЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА РАДИКАЛЬНОЙ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТИЛОВОГО ЭФИРА МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ИОННОЙ  
ЖИДКОСТИ**

*В данной статье изложены результаты исследований некоторых кинетических параметров процесса полимеризации бутилового эфира метакриловой кислоты в среде ионной жидкости – уксусной кислоты и N-метилпирролидона сравнительно с ароматическим растворителем бензолом. Показано, что в ионно-жидкостной среде значение энергии активации значительно ниже, чем в среде бензола, а скорость реакции относительно выше, что сопровождается высоким выходом, молекулярной массой и термостойкостью полибутиленметакрилата.*

**Ключевые слова:** ионная жидкость, органический растворитель, реакционная среда, бутиловый эфир метакриловой кислоты, радикальная полимеризация

**M.D. Ibragimova, F.M. Velieva, Z.N. Pashaeva, F.Yu. Yusifzade, F.M. Abdullaeva, V.A. Nagiev**

Minaver Dj. Ibragimova, Ziyaret N. Pashayeva (✉), Farida Yu. Yusifzade, Fakhriya M. Abdullayeva, Vagif A. Nagiyev

Laboratory of Functional Oligomers, Institute of Petrochemical Processes named after Academician Yu.G. Mamedaliyev, Azerbaijan National Academy of Sciences, 30, Khojali ave., Baku, AZ1025, Azerbaijan  
e-mail: minaver-ibrahimova@rambler.ru, ziyaret\_chemist@rambler.ru (✉), nkpi9@mail.ru, faxri-ye85@mail.ru, ziko-9090@mail.ru

Firuz M. Velieva

Laboratory of Modeling and Optimization, Institute of Petrochemical Processes named after Academician Yu.G. Mamedaliyev, Azerbaijan National Academy of Sciences, 30, Khojali ave., Baku, AZ1025, Azerbaijan  
e-mail: firuzal@aport2000.ru

### **SOME KINETIC PARAMETERS OF PROCESS OF RADICAL POLYMERIZATION OF BUTYL ESTER OF METHACRYLIC ACID IN ION LIQUID**

*In the recent years one of the priority directions of researches in chemistry became processes which have received the general name "green chemistry" which means the implementation of processes in the medium of organic liquid salts so-called the ionic liquids (IL). Absolutely other ionic nature of IL causes their catalytic activity that leads to increase in a rate and selectivity of many organic reactions. These regularities were observed by us in the processes of radical polymerization of butyl ether of methacrylic acid in the medium of ionic liquids which are synthesized by interaction of the formic and acetic acids with various amines. In the present article results of researches of polymerization of butyl ether of methacrylic acid in the medium of ionic liquid on the basis of acetic acid and N-methylpyrrolidone comparatively with aromatic solvent – benzene. And some kinetic parameters of process are presented. By the carried-out cycle of researches it was established that use of the specified ionic liquid as the reactionary medium provides a high yield of polybutylmethacrylate ~ 95% and the received polymeric products were characterized by molecular weight – 520000 with a viscometric method. At the similar conditions in the medium of organic solvent – benzene the yield of polybutylmethacrylate was 75.0%, and molecular weight – 379000. On the basis of experimental data the regression model has been constructed with use of the program BoxBenkinD module, the Matlab-7 program. The comparative analysis of values of rate constants of process polymerization of butyl ether of methacrylic acid at various temperatures of reaction confirms rather high rate of reaction in the medium of ionic liquid. Modern computer equipments represent a great opportunity for a treatment information and choice of a type of the equation of regression by an experimental method, for example, by comparison of size of residual dispersion ( $S_{res2}$ ) calculated for various models. The received model has been used for the solution of a problem of optimization and kinetic regularities of process. Activation energies calculated on Arrhenius formula depending on solvent nature also confirm mentioned above. For the polymerization process in medium of IL under study the activation energy was  $E = 6105.3 \text{ cal}$  (26.2 kJ/mol) at  $K_0 = 0.022$ . Given value is less then activation energy of  $E = 8109.3 \text{ cal}$  (34.87 kJ/mol) at  $K_0 = 0.0052$  for polymerization reaction of butyl ether of methacrylic acid in benzene medium. The received results confirm the high rate of polymerization reaction of butyl ether of methacrylic acid in the medium of IL which are explained by influence of the ionic medium on growth reactions (decrease in energy of activation) and break of a chain (increase in viscosity of reactionary system – gel effect).*

**Key words:** ion liquid, organic solvent, reaction environment, methacrylic acid butyl ester, radical polymerization

В последние годы одним из приоритетных направлений исследований в химии стали процессы, которые получили общее название «зеленая химия», что подразумевает осуществление процессов в среде жидких органических солей, так называемых ионных жидкостей (ИЖ). ИЖ – наиболее перспективные растворители именно с точки зрения минимального воздействия на окружающую среду, обеспечивающие разработку экологически благоприятных технологий [1-3].

Совершенно иная, ионная природа ИЖ, обуславливает их каталитическую активность, что приводит к повышению скорости и селективности многих органических реакций, позволяет проводить процессы при более низких температурах, обеспечивает высокий выход продуктов реакции и облегчает их выделение. Полученные данные позволили предположить возможность успешного проведения поликонденсационных и полимеризационных процессов в среде жидких органических солей [4-6].

С учетом вышесказанного, нами проведена серия опытов по исследованию радикальной полимеризации бутилового эфира метакриловой кислоты (БЭМАК) в среде ионных жидкостей различного состава, синтезированных взаимодействием муравьиной и уксусной кислот с различными аминами – N-метилпирролидон, морфолин, ди-, триэтиламины и т.д. Результаты полимеризации в среде ИЖ сравнивались с полимеризацией БЭМАК в среде традиционного органического растворителя – бензола.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процесс полимеризации осуществляли в стеклянных ампулах в инертной среде. Ионную жидкость или органический растворитель – бензол загружали в стеклянную ампулу и дегазировали при комнатной температуре в вакууме в течение 20 мин, затем добавляли БЭМАК с растворенным в нем расчетным количеством радикального инициатора. Ампулу после загрузки компонентов многократно замораживали в жидком азоте с последующим размораживанием, затем запаивали и помещали в термостат.

После окончания процесса полимеризации полученный полимер выделяли осаждением из бензольного раствора в этиловом спирте. После фильтрации осажденный полимер высушивали в термошкафу при температуре 80-90 °С до постоянного веса и по разнице весов определяли выход полученного полибутилметакрилата.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенным циклом исследований по изучению влияния различных факторов – соотношения компонентов, продолжительности реакции, концентрации инициатора и температуры, а также влияния природы ионной жидкости, применяемой в качестве реакционной среды, на скорость полимеризации, выход, молекулярную массу полученного полимерного продукта установлено, что применение ИЖ в качестве реакционной среды способствует повышению скорости полимеризации и увеличению выхода полимера. В частности, в случае применения ИЖ на основе уксусной кислоты и N-метилпирролидона выход полибутилметакрилата составляет ~95%, и полученный полимерный продукт характеризуется молекулярной массой – 520000 по вискозиметрическому методу [7]. В случае осуществления процесса полимеризации в среде органического растворителя – бензола в аналогичных условиях выход полибутилметакрилата составлял 75,0%, а его молекулярная масса – 379000.

Таблица 1

**Зависимость выхода полибутилметакрилата от условий реакции**  
**Table 1. Dependence of a yield of polybutylmethacrylate on reaction conditions**

Концентрация инициатора, %	$\tau$ , ч	Выход, %	Концентрация инициатора, %	$\tau$ , ч	Выход, %
Ионная жидкость			Органический растворитель – бензол		
0,2	2	18,0	0,2	2	15,0
0,2	4	35,0	0,2	4	30,0
0,2	6	52,0	0,2	6	45,0
0,2	8	67,0	0,2	8	50,0
0,2	10	77,0	0,2	10	67,0
0,2	12	82,0	0,2	12	72,0
0,2	15	78,79	0,2	15	72,0
0,2	20	82,16	0,3	2	16,0
0,3	2	21,0	0,3	4	31,0
0,3	4	39,0	0,3	6	46,0
0,3	6	57,0	0,3	8	60,0
0,3	8	74,0	0,3	10	70,0
0,3	10	90,57	0,3	15	74,0
0,3	15	91,6	0,5	2	17,0
0,5	2	22,0	0,5	4	33,0
0,5	4	42,0	0,5	6	48,0
0,5	6	62,0	0,5	8	62,8
0,5	8	79,0	0,5	10	72,0
0,5	10	92,0	0,5	12	75,0
0,5	15	95,0	05	12	75,0

Результаты исследований по определению влияния концентрации инициатора – пероксида бензоила при весовом соотношении ИЖ : мономер 1:1, температуре  $T = 80$  °С на процесс полимеризации БЭМАК в среде ИЖ и бензола приведены в табл. 1.

На основе экспериментальных данных была построена регрессионная модель с использованием программный модуль VoxBenkinD, программы Matlab-7. Указанная программа обеспечивает построение расчетной матрицы, расчет коэффициентов трехфакторной модели и проведение регрессионного анализа с проверкой адекватности модели (по критерию Фишера), а также вычисление несвязки между данными эксперимента и полученными при использовании модели результатами [8, 9].

Таблица 2

Погрешность вычислений между расчетными и экспериментальными значениями  
Table 2. Error of calculations between calculated and experimental values

$Y_1$	$Y_{1h}$	$Y_1 - Y_{1eks}$
18	17,142	0,58
35	35,4452	0,445
52	52,3884	0,3884
67	66,9716	0,0384
77	77,1948	0,1948
82	82,058	0,058
78,79	78,0528	0,7372
82,16	82,9108	0,7508
21	21,3521	0,3521
39	39,8769	0,8769
57	57,0417	0,0417
74	73,8465	0,1535
90,57	90,2913	0,2787
91,6	91,7033	0,1033
22	22,2705	0,2705
42	42,2385	0,2385
62	62,8465	0,8465
79	79,0945	0,0945
92	92,9825	0,9825
95	95,5025	0,5025

Отличительной особенностью программы VoxBenkin3F является гибкий алгоритм удаления незначущих коэффициентов из модели, реализованный в виде развернутого диалога с необходимыми комментариями, помогающими пользователю принять решение о значимости коэффициента. Программа также обеспечивает наглядное представление результатов расчетов на каждом из этапов вычислений.

Современные компьютерные средства представляют большую возможность обработки информации и выбора вида уравнения регрессии экспериментальным методом, например, путем сравнения величины остаточной дисперсии ( $s_{ocm}^2$ ), рассчитанной для различных моделей.

Зависимость выхода целевого продукта от факторов принята в виде линейной регрессии:

$$Y = b_0 + X_1 + X_2 + X_1X_2 + X_1^2 + X_2^2$$

Исходя из значений  $Y$  и независимых переменных  $X_i$  определяли коэффициенты регрессии  $b(i)$  и среднее отклонение  $\delta(b_i)$

Полученная регрессионная модель процесса имеет следующий вид:

$$Y = -30 + 12.45X_1 + 147.4X_2 + 1.108X_1X_2 - 0.42X_1^2 - 175.03X_2^2$$

Для получения оценок  $b_k$  коэффициентов регрессионной модели минимизируется сумма квадратов ошибок регрессии:

$$\sum_i (y_i - b_1 - b_2x_1 - b_2x_2 - \dots - b_6x_2^2)^2 \rightarrow \min$$

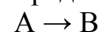
Решение задачи сводится к решению системы линейных уравнений относительно  $b_k$ . О качестве полученного уравнения регрессии можно судить, исследовав  $\varepsilon_i = \bar{y}_i - y_i$  - оценку случайных ошибок опыта. Оценка дисперсии проводится по формуле:

$$S^2 = (\sum (Y_i - \bar{Y})^2) / (N - P - 1)$$

Величина  $S$  называется стандартной ошибкой регрессии. Чем меньше величина  $S$ , тем лучше уравнение регрессии описывает независимую переменную  $Y$ .

Полученная модель была использована для решения задачи оптимизации и кинетических закономерностей процесса.

Для этого была использована кинетическая модель первого порядка вида:



В начальный момент времени  $\tau = 0$  для веществ  $A$  и  $B$  концентрации равны  $C_A = a$ ,  $C_B = 0$ . Через некоторое время  $\tau$  концентрация вещества  $B$  будет равна  $C_B = x$ , а концентрация вещества  $A$   $C_A = a - x$ . Тогда скорость образования вещества  $B$  будет определяться формулой:

$$W(B) = dx/d\tau = k(a-x), \quad (1)$$

отсюда интегрируя уравнение:

$$dx/(a-x) = k d\tau. \quad (2)$$

Получаем уравнение следующего вида:

$$-\ln(a-x) = k\tau + C, \quad (3)$$

где  $C$  – постоянная интегрирования.

В начальный момент времени

$$\tau = 0, C = -\ln a. \quad (4)$$

Подставив в уравнение (3), получаем следующее уравнение:

$$\ln(a/(a-x)) = k\tau \quad (5)$$

Последнее можно записать в виде:

$$x = a(1 - e^{-k\tau}) \text{ или } a - x = ae^{-k\tau}, (a-x)/a = e^{-k\tau}$$

Обозначим  $conv = (a-x)/x \cdot 100\%$  определим константу скорости процесса в среде ионной жидкости (табл. 3).

Те же вычисления были проведены для реакции полимеризации БЭМАК в среде бензола (табл. 4).

**Таблица 3**

**Значения констант скоростей реакции в зависимости от температуры в среде ионной жидкости**  
**Table 3. Values of rate constants of reaction depending on the temperature in the medium of ionic liquid**

333К	353К	373К
1,4978	1,0211	0,8859
0,4742	0,3273	0,2697
0,2007	0,1569	0,1155
0,0998	0,0817	0,0482
0,0693	0,0446	0,0423
0,03317	0,03214	0,03147
0,02195	0,02406	0,01917

**Таблица 4**

**Значения констант скоростей реакции в зависимости от температуры в среде бензола**  
**Table 4. Values of rate constants of reaction depending on the temperature in the environment of benzene**

333К	353К	373К
1,06	0,85	0,71
0,356	0,263	0,241
0,1723	0,1084	0,0931
0,089	0,051	0,0376
0,0512	0,0261	0,0223
0,0309	0,0165	0,0152
0,018	0,015	0,011

Как видно, сопоставительный анализ значений констант скоростей процесса полимеризации БЭМАК при различных температурах реакции (табл. 3, 4) свидетельствует об относительно высокой скорости реакции в среде ионной жидкости.

Вычисленные по формуле Аррениуса ( $K = K_0 \exp(-E/RT)$ ) значения энергии активации в зависимости от природы применяемого растворителя также подтверждают вышесказанное. Для процесса полимеризации в среде исследуемой ИЖ энергия активации составляла  $E = 6105,3$  кал (26,2 кДж/моль) при  $K_0 = 0,022$ , что в 1,33 раза ниже значения энергии активации  $E = 8109,3$  кал (34,87 кДж/моль), при  $K_0 = 0,0052$  для реакции полимеризации БЭМАК в среде бензола.

Таким образом, полученные результаты подтверждают предположение о высокой скорости реакции полимеризации БЭМАК в среде ИЖ, что объясняется влиянием ионной среды на реакции роста (уменьшение энергии активации) и обрыва цепи (увеличение вязкости реакционной системы – гель-эффект).

ЛИТЕРАТУРА

- Olivier-Bourbigou H., Magna L., Morvan D. Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. *Appl. Catal.* 2010. V. 373. P. 1–56.
- Paul T.A., Wasserscheid P., Stark A. Green Solvents, Ionic Liquids. 2013. 365 p.
- Rogers R., Seddon K. Ionic liquids: industrial applications to green chemistry. ACS symposium series 818, Washington, DC: American Chemical Society; 2002.
- Царик Л.Я., Казак С.В., Рохин А.В., Федорин А.Ю. Радикальная полимеризация диэтилфумарата в присутствии ионной жидкости. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2012. Т. 55, Вып. 2. с.74-77
- Hong H.L., Zhang H.W., Mays J.W., Visser A.E., Brazel C.S., Holbery J.D., Reichert W.M., Rogers R.D. Conventional free radical polymerization in room temperature ionic liquids: a green approach to commodity polymers with practical advantages. *Chem. Commun.* 2002. N 13. P. 1368-1369.
- Ибрагимова М.Д., Азизов А.Г., Пашаева З.Н., Абдуллаева Ф.М., Юсифзаде Ф.Ю., Дадашева С.Д. Применения ионных жидкостей в процессах синтеза полимеров в качестве растворителя и катализатора. *Химия в интересах устойчивого развития.* 2015. Т. 23. № 3. С. 225-234.
- Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия.1972. 416 с.
- S-plus 2000. Professional Release. Math Soft Inc. USA. 2000.
- Matlab – 6,5. The Math Works. Inc. All Rights Reserved. USA, 2000.

REFERENCES

- Olivier-Bourbigou H., Magna L., Morvan D. *Appl. Catal.* 2010. V. 373. P. 1–56. DOI: 10.1016/j.apcata.2009.10.008
- Paul T.A., Wasserscheid P., Stark A. Green Solvents, Ionic Liquids. 2013. 365 p.
- Rogers R., Seddon K. Ionic liquids: industrial applications to green chemistry. ACS symposium series 818, Washington, DC: American Chemical Society; 2002. DOI: 10.1021/bk-2002-0818
- Tsarik L.Ya., Kazak S.V., Rokhin F.V., Fedorin A.Yu. Radical polymerization of diethyl fumarate in ionic liquids. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol.* 2012. V. 55. N 2. P. 74-77 (in Russian)
- Hong H. L., Zhang H.W., Mays J.W., Visser A.E., Brazel C.S., Holbery J.D., Reichert W.M., Rogers R.D. Conventional free radical polymerization in room temperature ionic liquids: a green approach to commodity polymers with practical advantages. *Chem. Commun.* 2002. N 13. P. 1368-1369. DOI: 10.1039/b204319j
- Ibragimova M.D., Azizov A.G., Pashayeva Z.N., Abdullayeva F.M., Yusifzade F.Yu., Dadasheva S.D. Use of ionic liquids as solvent and as catalyst in the processes of synthesis polymers. *Khimiya v interesakh ustoychivoqo razvitiya.* 2015. V. 23. N 3. P. 225-234 (in Russian).
- Toroptseva A.M., Belogorodskaya K.V., Bondarenko V.M. Laboratory workshop on chemistry and technology of high-molecular compounds. L.: Khimiya. 1972. 416 p.
- S-plus 2000. Professional Release. Math Soft Inc. USA. 2000.
- Matlab – 6,5. The Math Works. Inc. All Rights Reserved. USA, 2000.

Поступила в редакцию (Received) 21.08.2016

Принята к опубликованию (Accepted) 31.10.2016