

Содержание

Области применения полимеров на основе ионно-жидкостных мономеров М. Д. ИБРАГИМОВА, А. Г. АЗИЗОВ, Ф. М. АБДУЛЛАЕВА, З. Н. ПАШАЕВА, Б. Ф. БАГИРОВА	1
Оценка загрязнения нефтепродуктами водных объектов бассейна Средней Оби по спутниковым и наземным данным Л. К. АЛТУНИНА, Л. И. СВАРОВСКАЯ, И. Г. ЯЩЕНКО	11
Технология получения биологически активных кормовых добавок из отходов переработки биомассы лиственницы В. А. БАБКИН, Ю. А. МАЛКОВ, Е. Н. МЕДВЕДЕВА, Н. А. НЕВЕРОВА, А. А. ЛЕВЧУК	19
Исследование фотокаталитической активности нанокмпозиций $\text{CeO}_2\text{--TiO}_2$, полученных золь-гель методом из неорганических солей В. С. ГУРИН, Н. М. БОБКОВА, Е. Е. ТРУСОВА	25
ЯМР-спектроскопия гуминовых кислот, полученных при механохимической обработке растительного сырья в водно-щелочных средах Д. В. ДУДКИН, И. М. ФЕДЯЕВА, А. С. ЗМАНОВСКАЯ	33
Продукты термолитза баганурского бурого угля (Монголия) Н. И. КОПЫЛОВ, Ю. Д. КАМИНСКИЙ, Ж. ДУГАРЖАВ, Б. АВИД, А. К. ГОЛОВКО, Ю. В. ПАТРУШЕВ	39
Утилизация отходов производства полибутадиена, содержащих 4-винилциклогексен Н. С. НИКУЛИНА, Л. Н. СТАДНИК, И. Н. ПУГАЧЕВА, С. С. НИКУЛИН	49
Способ деполимеризации гидролизного лигнина с целью получения биотоплив нового поколения Л. А. ОПАРИНА, О. В. ВЫСОЦКАЯ, А. В. РОХИН, Л. В. КЛЫБА, В. В. БЕЛЯЕВА, В. И. СМИРНОВ, Н. К. ГУСАРОВА, Б. А. ТРОФИМОВ	55
Изучение процесса сорбции 1,1-диметилгидразина гидролизным лигнином методом газовой хромато-масс-спектрометрии М. П. СЕМУШИНА, С. А. ПОКРЫШКИН, К. Г. БОГОЛИЦЫН, А. Ю. КОЖЕВНИКОВ, Д. С. КОСЯКОВ	63
Поглощение химических элементов корой сибирской облепихи (<i>Hippophae rhamnoides</i> L. <i>ssp. mongolica</i> Rousi) Г. М. СКУРИДИН, О. В. ЧАНКИНА, А. А. ЛЕГКОДЫМОВ, Н. В. БАГИНСКАЯ, К. П. КУЦЕНОГИЙ	71
Получение нанопористых керамических мембран, модифицированных углеродными нанотрубками В. В. ЧЕСНОКОВ, В. А. БОЛОТОВ, А. С. ЧИКАНЬ, В. С. ЛУЧИХИНА, Ю. Ю. ТАНАШЕВ, Ю. Д. ЧЕРНОУСОВ, В. Н. ПАРМОН	77
Электрохимический метод очистки водных растворов от ионов металлов А. Н. ЮРТАЕВА, А. Я. СВАРОВСКИЙ, А. А. КОЛЕСНИКОВ	83
Извлечение цинка из водных растворов высокодисперсными модифицированными алюмосиликатами Е. В. ГАНЕБНЫХ, А. В. СВИРИДОВ, Г. И. МАЛЫЦЕВ	89
Исследование температурно-временных характеристик взаимодействия модифицированного кремнегеля с гидроксидом натрия Е. А. МАМЧЕНКОВ, О. П. АКАЕВ, Т. К. АКАЕВА	97
Получение и свойства прозрачных проводящих пленок диоксида олова, допированного фтором С. А. СЕРЕНКО, Н. Ф. УВАРОВ, ГАВРИЛЕНКО В. А.	103

УДК 541.64: 542.59; 539.199

Области применения полимеров на основе ионно-жидкостных мономеров

М. Д. ИБРАГИМОВА, А. Г. АЗИЗОВ, Ф. М. АБДУЛЛАЕВА, З. Н. ПАШАЕВА, Б. Ф. БАГИРОВА

*Институт нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева НАН Азербайджана,
проспект Ходжалы, 30, Баку AZ1025 (Азербайджан)**E-mail: minaver-ibrahimova@rambler.ru*

(Поступила 22.04.14; после доработки 16.05.14)

Аннотация

Рассмотрены и обобщены литературные данные, посвященные основным областям применения полимеров, сополимеров и композиционных материалов на основе ионно-жидкостных мономеров. Полимеры и сополимеры на основе ионно-жидкостных мономеров сочетают в себе свойства, присущие ионно-жидкостным мономерам, в частности высокую ионную проводимость, электрохимическую устойчивость, низкую воспламеняемость и токсичность, а также высокую термическую стойкость с такими свойствами высокомолекулярных соединений, как способность к образованию гелей и пленок. Благодаря этому они нашли применение в качестве твердых электропроводящих матриц различной формы (пленок, волокон, покрытий и т. д.) для приготовления батарей и топливных элементов, мембран, сорбентов для захвата CO_2 , диспергаторов для стабилизации наноматериалов в различных растворах (водном, органическом). Нелетучесть ионных жидкостей и полимерных продуктов на их основе определяет перспективность их использования в приготовлении мембран для разделения различных газовых смесей. Установлена зависимость ионной проводимости и сорбционных свойств полимеров и сополимеров на основе ионно-жидкостных мономеров от природы их катионной и анионной части, а также от длины фрагментов, находящихся между группой, участвующей в процессе полимеризации и катионной или анионной частями мономера.

Показано, что изменение структуры ионно-жидкостного мономера способствует расширению областей применения полимеров и сополимеров на их основе. В частности, полимеры на основе ионно-жидкостных мономеров нашли применение в качестве насадки каталитических систем покрытий для полупроводников, для получения оптических и плазменных материалов в процессах твердофазной экстракции и хроматографии.

Таким образом, наблюдаемые уникальные свойства полимеров и сополимеров на основе ионно-жидкостных мономеров способствуют расширению исследований в области синтеза и полимеризации ионно-жидкостных мономеров различного состава и обеспечивают перспективность их применения в различных областях промышленности.

Ключевые слова: ионная жидкость, мономер, полимер, сополимер, композиционный состав, сорбент

ВВЕДЕНИЕ

Ионные жидкости, благодаря своим уникальным свойствам, становятся объектом все новых исследований и привлекают внимание ученых всего мира. Особенности строения и, следовательно, комплекс присущих им физико-химических свойств определяют интерес к их использованию в различных областях химической науки: неорганической, органической, ана-

литической химии, а также в синтезе высокомолекулярных соединений [1–10].

В последние десять лет вырос интерес к ионно-жидкостным мономерам, в частности к полимерным аналогам ионных жидкостей. Эти материалы могут сочетать в себе все ценные особенности ионно-жидкостных мономеров (высокую электропроводность, низкую воспламеняемость, малую токсичность, термическую и химическую стойкость) и высокомолекулярных

соединений (способность к образованию пленок, гелей, мембран и др.). Благодаря этому открываются широкие возможности для их применения в качестве твердых электропроводящих материалов в различных электрохимических устройствах в качестве адсорбента для поглощения CO_2 , мембран и т. д. [11–17].

Варьируя анионной и катионной частями, можно осуществлять синтез ионно-жидкостных мономеров, отличающихся природой катиона и аниона.

Основное физическое свойство полимеров на основе ионно-жидкостных мономеров – ионная проводимость, что определяет их перспективность для использования в качестве полимерных электролитов, для изготовления батарей и топливных элементов. Применение твердых топливных элементов позволит избежать таких нежелательных эффектов, как утечка и воспламеняемость, которые характерны для жидких электролитов. Кроме того, на основе полимерных электролитов, синтезированных из ионно-жидкостных мономеров, можно получать ионопроводящие материалы с заданной формой, размерами и геометрией, например в виде тонких пленок, волокон, покрытий и т. д.

Известно большое число ионно-жидкостных мономеров на основе акриловых кислот и их производных. В работе [18] описан синтез путем свободно-радикальной полимеризации ионно-жидкостных мономеров с различным содержанием метакрилатного фрагмента в составе катионной или анионной частей, различным строением и подвижностью ионных центров. Кроме того, рассмотрены результаты исследований по синтезу термостойких полиэлектролитов с повышенной ионной проводимостью на их основе. Показано, что полимеры на основе ионно-жидкостных мономеров с кватернизованными алкилгалогенидными фрагментами характеризуются высокой электрохимической устойчивостью и электропроводностью [19, 20].

Полимер на основе ионно-жидкостного мономера (комплексная соль 1-бутил-4-винилпиридиний хлорида и бутилпиридиний гидроксидтрихлорида алюминия), синтезированный методом “живой” радикальной полимеризации с участием свободных радикалов, обладает высокой ионной проводимостью: бо-

лее 10^{-5} См/см при комнатной температуре [1]. Ионная проводимость систем, состоящих из электропроводящего галогенида (хлорида или бромида) поли[1-бутил-4-винилпиридиния] и ионной жидкости на основе комплекса хлорида 1-бутилпиридиния и AlCl_3 , сопоставима с проводимостью ионной жидкости и зависит от состава и температуры среды [21]. Проводящий полимерный электролит формируется при взаимодействии ионной жидкости тетрафторбората и трифлат-1-этилметилимидазолия с сополимером винилиденфторида и гексафторпропилена [22].

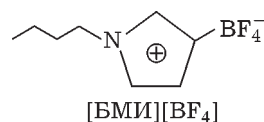
Методы подготовки полимерных электролитов делятся на три группы:

- 1) полимеризация виниловых мономеров в ионных жидкостях;
- 2) “допирование” полимера выбранной ионной жидкостью;
- 3) полимеризация самих ионно-жидкостных мономеров.

Однако необходимо отметить, что в первых двух случаях совместимость ионной жидкости и полимерной матрицы имеет решающее значение [10, 23].

О получении полимерных ионных гелей радикальной полимеризацией виниловых мономеров в ионных жидкостях, в частности в 1-этил-3-метилимидазолий-бис(трифторметансульфонил)имиде, сообщается в работе [23], хотя выбранные виниловые мономеры, такие как стирол, акрилонитрил, акриламид, несовместимы с указанной ионной жидкостью. Учитывая сложность прогнозирования совместимости ионных жидкостей и полимеров для получения электропроводящих полимерных гелей, применяется альтернативный метод – полимеризация в эмульсии.

Несмотря на несовместимость ионной жидкости и полимера, полимерные мембраны на основе 1-бутил-3-метилимидазолий тетрафторбората $[\text{БМИ}][\text{BF}_4^-]$ /полистирол обладают хорошей прозрачностью.



Электропроводность указанной полимерной мембраны измеряли с помощью переменного тока при комнатной температуре в среде сухого воздуха. Для полимерных мембран, содер-

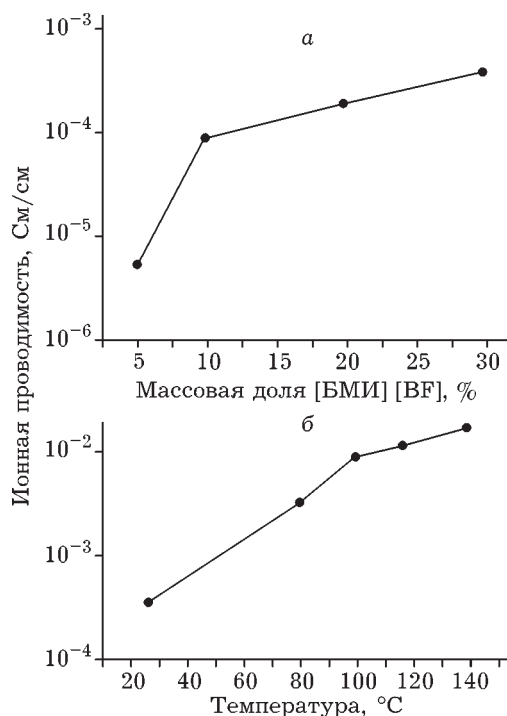


Рис. 1. Зависимость ионной проводимости полимерных мембран от концентрации ионной жидкости (а) и температуры (б) при концентрации [БМИ][BF₄], равной 30 мас. %.

жащих 5 мас. % [БМИ][BF₄], проводимость достигает $5.5 \cdot 10^{-6}$ См/см. В тех же условиях проводимость самой ионной жидкости составляет всего $3.9 \cdot 10^{-3}$ См/см. В случае применения поверхностно-активного вещества 1-(2-метилакрилоилоксиундецил)-3-метилимидазолий бромида [МАОМИ][Br] для стабилизации полимерного геля на основе [БМИ][BF₄] при массовом соотношении, равном 1 : 2, проводимость сополимерной мембраны равна $1.28 \cdot 10^{-8}$ См/см [24].

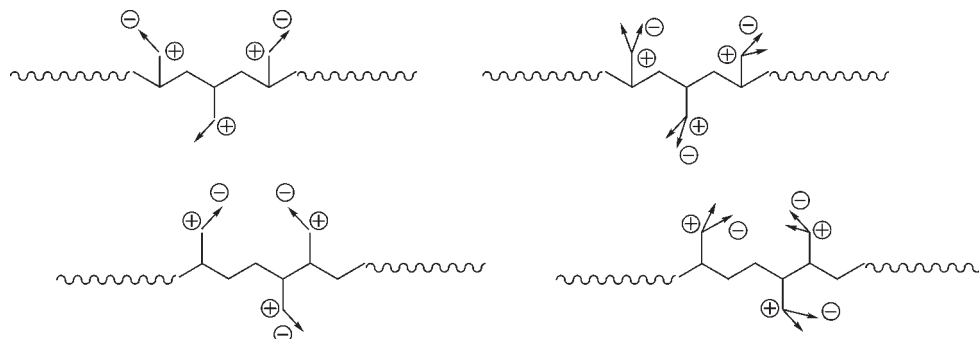
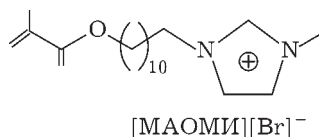


Схема 1.

Таким образом, [БМИ][BF₄] является единственной активной группой, которая обеспечивает ионную проводимость указанных полимерных мембран, причем с увеличением доли ионной жидкости в составе и температуры проводимость этих мембран возрастает (рис. 1, а).

Так, проводимость мембран на основе полистирола и ионной жидкости, содержащей 30 мас. % [БМИ][BF₄], при комнатной температуре достигает $3.4 \cdot 10^{-4}$ См/см. Показано, что с повышением температуры ионная проводимость указанной мембраны возрастает (см. рис. 1, б) и при 120 °C составляет $9.5 \cdot 10^{-3}$ См/см, а при 140 °C достигает значения $1.4 \cdot 10^{-2}$ См/см [25, 26].

Повышение проводимости при высоких температурах может происходить благодаря нелетучести и повышенной термической стабильности ионных жидкостей и полимерного электролита на их основе [27, 28].

Таким образом, авторами показана перспективность применения полимерных мембран на основе ионных жидкостей в качестве ионного проводника при температурах выше 100 °C.

Эффективность полимерных ионпроводящих мембран на основе ионно-жидкостных мономеров показана с использованием в качестве сомономера и других виниловых мономеров, в частности метилметакрилата, винилацетата и *N,N*-диметилакриламида.

Авторы [29] сообщили, что полимеры на основе ионно-жидкостных мономеров, в частности поли[1-(винилбензил)-3-бутилимидазо-*o*-бензоилсульфоимида] и поли[*n*-винилбензилтриметиламмоний тетрафторбората], по сравнению с другими известными полимерами обладают намного более высокой диэлектрической проницаемостью (от 3.7 до 5.3)