

КИНЕТИКА ТЕРПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА С ПРОПИЛЕНОКСИДОМ И ГЕКСЕНОКСИДОМ

© 2020 г. О. М. Чуканова^{а, *}, К. О. Коренков^б,

Н. О. Гарифуллин^а, О. Г. Шеверденкина^а, И. В. Седов^{а, б}

^аФГБУН Институт проблем химической физики РАН, просп. Академ. Семенова, 1, Черноголовка, 142432 Россия

^бФГБОУ ВПО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, ГСП-1, Ленинские горы, 1, стр. 51, Москва, 119991 Россия

*e-mail: olchukan@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 30.12.2019 г.

После доработки 17.01.2020 г.

Принята к публикации 17.01.2020 г.

Впервые изучена кинетика терполимеризации CO₂ с пропиленоксидом и гексеноксидом в присутствии бинарной каталитической системы salenCoDNP/PPNCl. Значение скорости реакции рассчитывали, измеряя поглощение CO₂ со временем в процессе терполимеризации. Представлены зависимости скорости реакции и состава терполимера от состава эпоксидов в реакционной среде. Измерено соотношение констант сополимеризации при внедрении различных эпоксидов в терполимер. Температура стеклования алифатического поликарбоната определялась его составом и изменялась в диапазоне от 26.3 до –9.8°C.

Ключевые слова: диоксид углерода, гексеноксид, катализаторы, кинетика, пропиленоксид, тройная сополимеризация

DOI: 10.31857/S0453881120030090

ВВЕДЕНИЕ

Использование диоксида углерода в органическом синтезе представляет большой интерес для современной химии, так как позволяет уменьшить зависимость химической промышленности от нефтяного сырья. Реакция CO₂ с эпоксидами, протекающая в присутствии катализаторов, дает возможность получать алифатические поликарбонаты, содержащие в полимерной цепи одинаковое количество молекул эпоксида и диоксида углерода. Природа эпоксида оказывает влияние на физико-химические или механические свойства полимерного продукта. Так, сополимер CO₂ с пропиленоксидом имеет довольно низкую температуру стеклования (25–45°C [1]), что не позволяет применять этот материал как конструкционный пластик. При введении в сополимер эпоксидов

циклического строения температура стеклования повышается, однако ухудшаются его физико-механические свойства [2, 3]. Один из подходов, позволяющих в широких пределах изменять свойства алифатических поликарбонатов, заключается в проведении реакции CO₂ одновременно с двумя разными эпоксидами (терполимеризация). Используя смеси эпоксидов различного состава, можно получать сополимеры как с низкой температурой стеклования (менее 0°C), так и с высокой (более 150°C) [2, 3], регулируя одновременно их физико-механические свойства. Одна из проблем в осуществлении процессов терполимеризации – различная реакционная способность сомономеров (эпоксидов). Известно, что сополимеризация CO₂ с пропиленоксидом (РО) протекает с высокой скоростью [1–3]. Однако терполимеризация РО с некоторыми эпоксидами (например, стиролоксидом) проходит с трудом из-за малой реакционной способности стиролоксида [2].

В литературе нет данных о кинетических закономерностях процессов терполимеризации эпоксидов с CO₂. Выводы о средней скорости реакции делают, как правило, на основании измерения выхода сополимера. Ранее [4] нами была исследована кинетика терполимеризации РО с бутенксидом (ВО) или циклогексенксидом. Показано,

Сокращения: РО – пропиленоксид; ВО – бутенксид; НО – гексеноксид; salen – (R,R)-N,N'-бис-(3,5-ди-*трет*-бутилсалицилиден)-1,2-диаминоциклогексан; DNP – 2,4-динитрофеноксид; PPNCl – бис-(трифенилфосфин)иминия хлорид; ЯМР – ядерный магнитный резонанс; ГПХ – гель-проникающая хроматография; ММ – молекулярная масса; ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия; ТГФ – тетрагидрофуран; ТОФ – частота оборотов (turnover frequency); *f* – мольная доля эпоксида в смеси двух эпоксидов; *F* – мольная доля звеньев с одним из эпоксидов в терполимере.

что скорость терполимеризации постепенно снижается по мере увеличения содержания менее реакционноспособного эпоксида в смеси. Состав терполимеров определялся составом смеси. В присутствии двухкомпонентной каталитической системы salenCoDNP/PPNCl (salen — (R,R)-N,N'-бис-(3,5-ди-*трет*-бутилсалицилиден)-1,2-диаминоциклогексан, DNP — 2,4-динитрофеноксид, PPNCl — бис-(трифенилфосфин)иминия хлорид) в мягких условиях реакции (45°C, 0.6 МПа) скорость сополимеризации CO_2 с VO была всего в 2 раза ниже, чем сополимеризации CO_2 с PO . Используя гексеноксид (НО) в качестве второго сомономера, можно получать полимеры с температурой стеклования менее 0°C, сохраняющие эластичность в условиях низких температур [5]. Синтез тройных сополимеров $\text{CO}_2/\text{PO}/\text{HO}$ с применением кобальтового катализатора нового поколения с лигандом сложного строения был описан в работе [6]. Процесс терполимеризации проводили в довольно жестких условиях (70–75°C, 2 МПа). Температура стеклования сополимера CO_2/HO составляла –15°C по данным этой работы и –18°C по данным [5]. В цитируемой работе синтез сополимера осуществляли в присутствии биядерного цинк–кобальт цианидного комплекса при 50°C, давлении 4 МПа в течение 15 ч.

Задача представленной работы заключалась в исследовании кинетики процесса терполимеризации $\text{CO}_2/\text{PO}/\text{HO}$ в мягких условиях проведения реакции с использованием каталитической системы salenCoDNP/PPNCl для сравнения кинетических особенностей протекания этого процесса с изученной ранее терполимеризацией $\text{CO}_2/\text{PO}/\text{VO}$ в тех же условиях. Необходимо было получить новые данные о влиянии состава эпоксидов на скорость процесса и состав терполимера, а также определить соотношение констант сополимеризации CO_2 с эпоксидами PO и HO .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и методы исследования

Катализатор $(\text{salen})\text{Co}(\text{DNP})$ синтезировали по методике [7], используя $(\text{salen})\text{Co}(\text{II})$ (“Strem Chemicals”) и 2,4-динитрофенол ($\geq 97\%$, “Sigma-Aldrich”). Сокатализатор PPNCl получен от “Strem Chemicals”. CO_2 (99.8%) предоставлен фирмой “Линде Газ”. Пропиленоксид и гексеноксид (“Sigma-Aldrich”) осушали перегонкой над CaH_2 .

^1H ЯМР-спектры регистрировали на приборе AVANCE III 500-MHz (“Bruker”, Германия), растворяя образцы в CDCl_3 . Соплимеры анализировали методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) на приборе GPCV 2000 (“Waters”, США) с двумя колонками PLgel 5 мкл MIXED-C (“Agilent Technologies”, США) в тетрагидрофуране (ТГФ)

(35°C) при скорости элюента 1 мл/мин. Значения молекулярных масс (ММ) рассчитывали по калибровочной кривой, полученной с помощью полистирольных стандартов. Данные о температуре стеклования получали из анализа второго цикла нагревания при скорости 20°C/мин методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе 822e (“Mettler-Toledo GmbH”, Швейцария).

Реакция CO_2 с эпоксидами

Катализатор salenCoDNP и сокатализатор PPNCl при эквимольном мольном соотношении растворяли в смеси эпоксидов (3.5–4.5 мл) в атмосфере аргона и перемешивали в течение 15 мин. Концентрацию катализатора варьировали в диапазоне $(7.5\text{--}9.5) \times 10^{-3}$ моль/л. Раствор переливали в предварительно откачанный металлический реактор объемом 0.1 л, снабженный магнитной мешалкой, в атмосфере CO_2 . В реакторе поднимали давление подачей CO_2 , термостатировали при 45°C. В ходе реакции поддерживали давление 0.6 МПа. Кинетику расхода CO_2 регистрировали, измеряя давление CO_2 в калиброванной мерной емкости, соединенной с реактором. Количество CO_2 рассчитывали по градуировочной кривой, выражающей зависимость массы CO_2 от давления в мерной емкости. Реакцию заканчивали, охлаждая реактор до комнатной температуры и сбрасывая давление. Продукт растворяли в CH_2Cl_2 (5 мл), сополимер высаживали MeOH (30 мл) с добавлением 5% раствора HCl в MeOH (5 мл). Процедуру повторяли до получения бесцветного сополимера. После очистки сополимер высушивали в вакууме при температуре 100–140°C и взвешивали. Выход сополимера соответствовал количеству поглощенного CO_2 с точностью $\pm 10\%$. Продукты анализировали, применяя методы ГПХ и ЯМР. Относительное содержание звеньев различных эпоксидов в тройном сополимере рассчитывали по спектрам ЯМР ^1H [4, 6]. ^1H ЯМР (CDCl_3 , 500 МГц) м. д.: $(-\text{CO}_2-\text{PO}-)_n$ 1.33, 1.35 (д, 3H, CH_3), 4.11–4.30 (м, 2H, CH_2), 5.01 (м, 1H, CH); $(-\text{CO}_2-\text{HO}-)_n$ 0.87–0.89 (м, 3H, CH_3), 1.30–1.32 (м, 4H, CH_2), 1.63 (м, 2H, CH_2), 4.08–4.34 (м, 2H, CH_2), 4.88 (м, 1H, CH).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс терполимеризации $\text{CO}_2/\text{PO}/\text{HO}$ проводили в условиях, которые были использованы ранее для исследования кинетики терполимеризации CO_2 с пропиленоксидом, бутенноксидом или циклогексеноксидом [4]: температура 45°C, давление 0.6 МПа. Общая схема процесса терполимеризации $\text{CO}_2/\text{PO}/\text{HO}$ представлена ниже (схема 1):

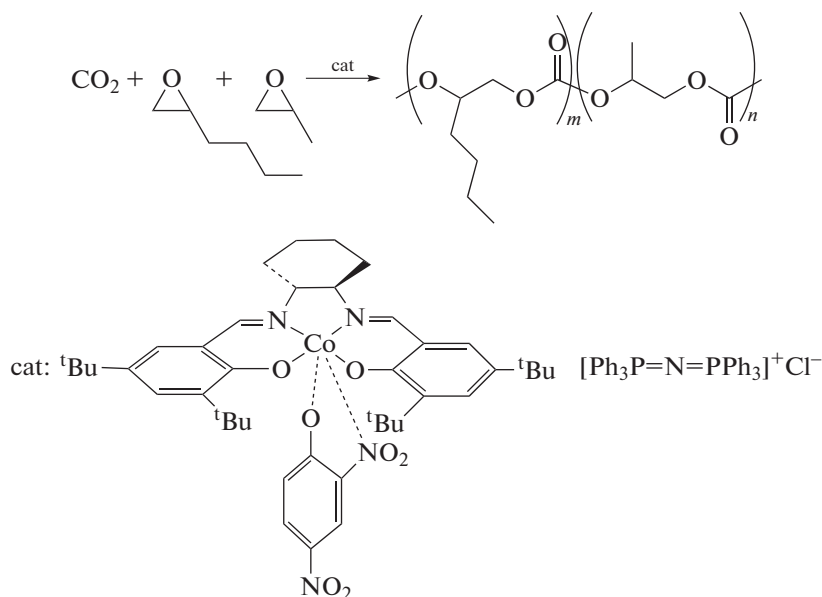


Схема 1. Общая схема процесса терполимеризации $\text{CO}_2/\text{PO}/\text{HO}$.

Выбор условий определялся следующими факторами: при 45°C реакция протекала с селективностью по поликарбонату более 96%, в качестве побочных продуктов наблюдалось образование лишь небольшого количества циклических карбонатов. Повышение температуры процесса приводит, с одной стороны, к ускорению реакции, а с другой – к снижению селективности по полимерному продукту. С увеличением давления до 0.6 МПа наблюдался линейный рост скорости реакции, а в диапазоне 0.6–1 МПа скорость реакции возросла всего на 20%, поэтому для исследования процессов терполимеризации были выбраны наиболее мягкие условия.

Кинетика сополимеризации CO_2 с эпоксидами часто характеризуется наличием индукционных периодов, длительность которых повышается с уменьшением концентрации катализатора [8]. В данной работе для уменьшения величины индукционных периодов в процессах терполимеризации использовали концентрации катализатора в интервале $(7.5\text{--}9.5) \times 10^{-3}$ моль/л. Мольное соотношение катализатор/сокатализатор составляло 1 и было оптимальным для достижения максимальной скорости и селективности по поликарбонату [8]. В описанных выше условиях терполимеризация $\text{CO}_2/\text{PO}/\text{HO}$ шла длительное время с постоянной скоростью при различных соотношениях эпоксидов в реакционной смеси. Типичные зависимости поглощения CO_2 со временем в ходе реакции представлены на рис. 1.

До значения конверсии эпоксидов 40% реакция протекала при постоянной скорости. Дальнейшее уменьшение скорости может быть связано с накоплением продуктов, снижением растворимости CO_2 , увеличением вязкости реакционной

среды. Далее скорость реакции рассчитывали на стационарном участке кинетической кривой в параметрах TOF (ч^{-1}) как количество молей CO_2 в расчете на моль катализатора за час.

Повышение содержания HO в среде приводит к довольно резкому падению скорости терполимеризации. На рис. 2 показано изменение скорости в единицах TOF от относительного мольного содержания HO в смеси эпоксидов (f_{HO}).

Более плавная зависимость была получена ранее при исследовании процесса терполимеризации $\text{CO}_2/\text{PO}/\text{VO}$ [4], для сравнения она также приведена на рис. 2. Эти данные показывают, что

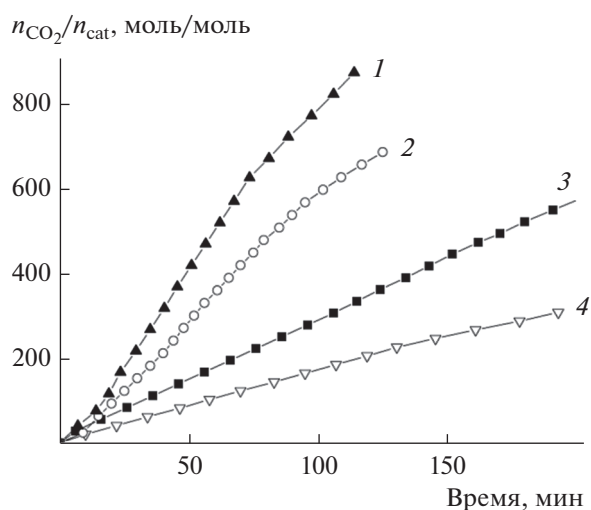


Рис. 1. Поглощение CO_2 со временем в терполимеризации $\text{CO}_2/\text{PO}/\text{HO}$ при различном составе эпоксидов: f_{HO} равно 0.21 (1), 0.33 (2), 0.63 (3), 1 (4). $T = 45^\circ\text{C}$, давление 0.6 МПа, $[\text{salenCoDNP}]/[\text{PPNCl}] = 1$.

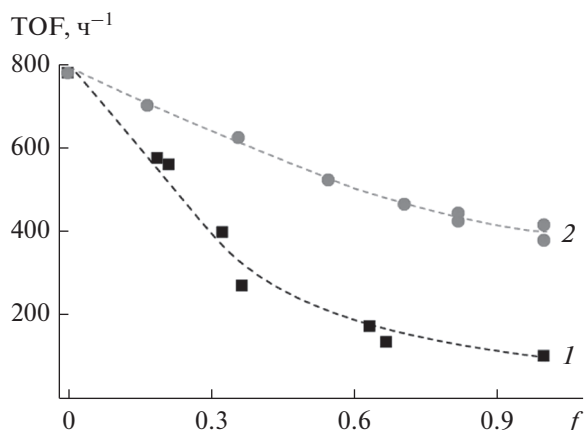


Рис. 2. Зависимость скорости реакции от состава эпоксилов в терполимеризации: 1 – CO₂/PO/HO, $f = n_{HO}/(n_{PO} + n_{HO})$; 2 – CO₂/PO/VO, $f = n_{VO}/(n_{PO} + n_{VO})$.

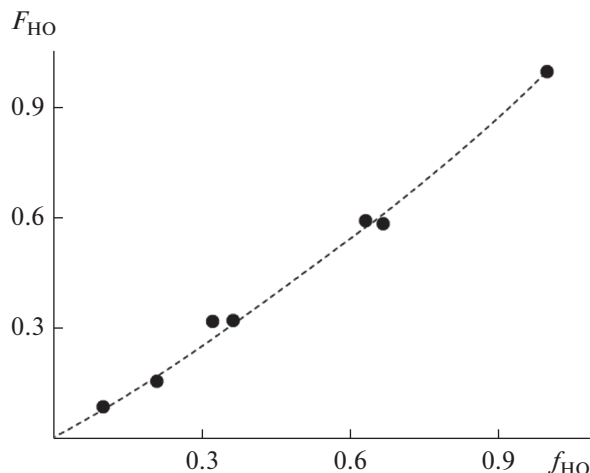


Рис. 3. Зависимость относительного мольного количества звеньев –(CO₂–HO)– в терполимере от содержания HO в среде.

с ростом содержания атомов углерода в углеводородной цепи эпоксида происходит резкое снижение скорости сополимеризации. Так, сополимеризация CO₂/HO протекает в 3.5 раза медленнее, чем сополимеризация CO₂/VO. При одинаковом количестве атомов углерода циклогексеноксид по сравнению с гексеноксидом имеет циклическое строение и меньший размер молекулы. Сополимеризация CO₂ с циклогексеноксидом также идет с более высокой скоростью, чем с гексеноксидом [4]. Это свидетельствует, что увеличение размера молекулы эпоксида сопровождается снижением ско-

рости сополимеризации при проведении реакции в одинаковых условиях. Большие различия в скоростях внедрения двух эпоксилов могут приводить к затруднениям при формировании терполимера. Однако, несмотря на то, что скорости сополимеризации для PO и HO отличаются почти в 8 раз, были получены тройные сополимеры с различным содержанием звеньев –(CO₂–HO)–.

Таблица 1. Терполимеризация CO₂ с пропиленоксидом и гексеноксидом при разном составе эпоксилов в среде

№	f_{HO}	F_{HO}	TOF, ч ⁻¹	M_n , кг/моль	M_w/M_n^*	T_c , °C	T_d^{**} , °C
1	0.21	0.16	560	23.4	1.0	26.3	254
				7.1	1.4		
2	0.33	0.32	398	20.1	1.0	10.8	263
				6.2	1.5		
4	0.67	0.59	134	12.1	1.0	-0.9	281
				3.8	1.4		
5	1	1	101	17.7	1.0	-9.8	293
				5.5	1.3		

* M_w/M_n – полидисперсность, отношение средневзвешенной молекулярной массы терполимера к среднечисленной молекулярной массе; T_c – температура стеклования.

** Температура термораспада (деструкции) при потере массы 50%.

Значения скорости терполимеризации, данные о составе терполимера для ряда опытов с разным составом эпоксилов представлены в табл. 1.

С увеличением содержания гексеноксида в реакционной смеси растет мольная доля звеньев –(CO₂–HO)– в терполимере ($F_{HO} = m/(m + n)$, см. схема 1), скорость процесса при этом уменьшается.

Изменение относительного мольного количества звеньев –(CO₂–HO)– в терполимере с содержанием HO в среде показано на рис. 3.

Зависимость носит нелинейный характер, количество звеньев –(CO₂–HO)– в терполимере растет с повышением содержания HO в среде. Полученные экспериментальные результаты позволяют провести расчет соотношения констант сополимеризации при внедрении PO и HO в терполимер с использованием соотношения Файнмана–Росса (Fineman–Ross) [4, 6]. Зависимость, рассчитанная в координатах Файнмана–Росса ($X = [f_{PO}^2/(1 - f_{PO})^2] \times [(1 - F_{PO})/F_{PO}]$; $Y = [f_{PO}/(1 - f_{PO})] \times [(1 - 2F_{PO})/F_{PO}]$) для процесса терполимеризации CO₂/PO/HO, представлена на рис. 4 ($F_{PO} = n/(m + n)$, см. схема 1).

В процессе роста цепи терполимера внедрение эпоксилов может происходить в разной последовательности, варианты представлены на схеме 2.

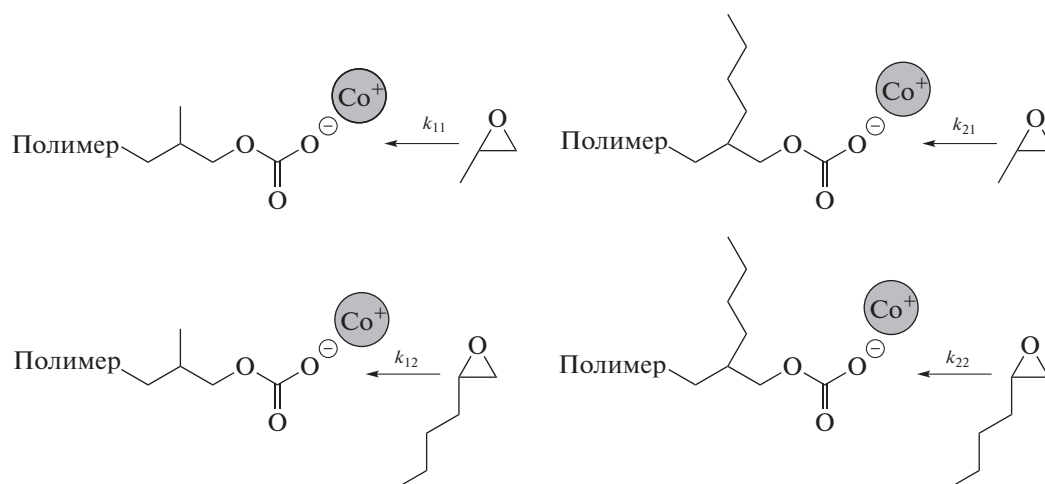


Схема 2. Константы сополимеризации при внедрении эпоксидов в разной последовательности.

Анализ данных в координатах Файнмана–Росса позволяет определить соотношение констант при формировании разных последовательностей звеньев в полимерной цепи. Согласно полученным результатам соотношение констант k_{11}/k_{12} (r_{PO}) равно 1.24, а k_{22}/k_{21} (r_{HO}) – 0.77. В процессе терполимеризации $CO_2/PO/VO$ значение r_{PO} составляло 1.15, r_{VO} было 0.66 [4]. Рассчитанные соотношения констант показывают, что скорость внедрения HO в последовательность звеньев с PO ниже, чем скорость внедрения VO в ту же последовательность. С другой стороны, внедрение HO в последовательность $-(CO_2-HO)-$ протекает с более высокой скоростью, чем внедрение VO в последовательность $-(CO_2-VO)-$. В данном случае скорость внедрения PO служит реперным значением, позволяющим сравнивать скорости внедрения для второго эпоксида.

Рассчитанные значения r_{PO} и r_{HO} можно сопоставить с результатами для терполимеризации $CO_2/PO/HO$ с использованием однокомпонентного катализатора нового поколения [6]. По дан-

ным работы [6] значение r_{PO} было 1.9, r_{HO} составляло 0.46. Различия с полученными нами величинами довольно существенны и указывают на то, что при применении однокомпонентного катализатора PO более успешно конкурирует с HO, чем в случае двухкомпонентной каталитической системы $salenCoDNP/PPNCl$.

Сополимер CO_2 с PO имеет температуру стеклования в пределах 25–45°C в зависимости от ММ, региорегулярности и других параметров. Модификация свойств алифатических поликарбонатов, повышение или понижение температуры стеклования возможно при введении в сополимеры других эпоксидов. При использовании эпоксидов циклического строения, например, в терполимеризации $CO_2/циклогексеноксид/лимоненноксид$ [9], температура стеклования продуктов возрастает до 100°C и выше. Для применения полимерных материалов в условиях низких температур необходимо формирование терполимеров с возможно более низкой температурой стеклования. Увеличение содержания звеньев с HO в тер-

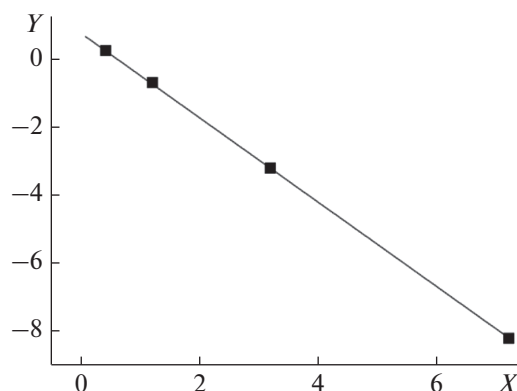


Рис. 4. Зависимость Файнмана–Росса в процессе терполимеризации $CO_2/PO/HO$. $Y = -1.24X + 0.77$.

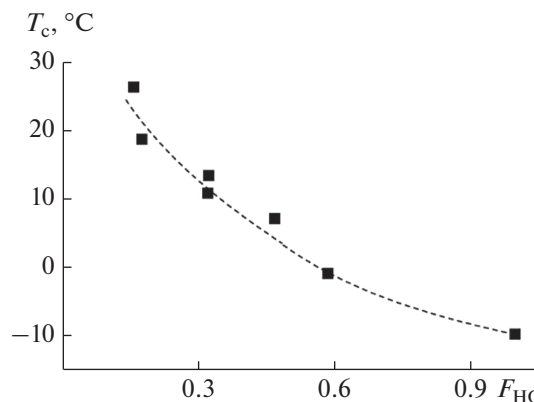


Рис. 5. Изменение температуры стеклования тройных сополимеров $CO_2/PO/HO$ с ростом содержания звеньев с HO в терполимере.

полимере $\text{CO}_2/\text{PO}/\text{HO}$ от 0.16 до 0.59 сопровождается снижением температуры стеклования от 26.3°C практически до 0°C (см. табл. 1). Одновременно наблюдается повышение температуры деформации терполимеров от 254 до 281°C . Изменения термических характеристик с составом терполимера представлено на рис. 5.

Минимальная температура стеклования была близка к -10°C (сополимер CO_2/HO), а введение до 40% пропиленоксида позволяет варьировать этот показатель в диапазоне от 0 до -10°C . Температура стеклования сополимера CO_2/VO была выше и составляла 9.3°C [4].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В присутствии двухкомпонентной каталитической системы $\text{salenCoDNP}/\text{PPNCl}$ в мягких условиях реакции (45°C , 0.6 МПа) процесс терполимеризации $\text{CO}_2/\text{PO}/\text{HO}$ протекает длительное время с постоянной скоростью при различном составе эпоксилов в реакционной среде. Данные о стационарной скорости реакции получены на основании результатов измерения поглощения CO_2 со временем. Повышение содержания HO в смеси сопровождается снижением скорости процесса и постепенным увеличением содержания звеньев $-(\text{CO}_2-\text{HO})-$ в терполимере. Анализ соотношения констант сополимеризации при внедрении эпоксилов в различной последовательности по соотношению Файнмана–Росса показывает, что с наибольшей скоростью протекает внедрение PO в терполимер. С другой стороны, скорость внедрения PO в последовательность звеньев $-(\text{CO}_2-\text{HO})-$ в терполимере лишь в 1.3 раза выше, чем скорость внедрения HO в ту же последовательность. В процессе терполимеризации $\text{CO}_2/\text{PO}/\text{VO}$ наблюдалось меньшее различие в скоростях внедрения PO или VO , и скорость реакции плавно изменялась с ростом содержания VO . Полученные результаты свидетельствуют, что небольшое уве-

личение длины углеводородной цепи в эпоксидах приводит к довольно значительному падению скорости внедрения эпоксида в терполимер.

Синтезированные тройные сополимеры $\text{CO}_2/\text{PO}/\text{HO}$ характеризуются низкой температурой стеклования, которая снижается от 26.3 до -0.9°C с возрастанием относительного мольного содержания звеньев $-(\text{CO}_2-\text{HO})-$ в терполимере от 0.16 до 0.59.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность А.В. Черняку за регистрацию спектров ЯМР ^1H и Е.О. Перепелициной за анализ молекулярно-массового распределения терполимеров.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена по теме Госзадания (гос. регистрация № АААА-А19-119041090087-4) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования Института проблем химической физики РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Luinstra G.A.* // *Polym. Rev.* 2008. V. 48. № 1. P. 192.
2. *Taherimehr M., Pescarmona P.P.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2014. V. 131. № 21. App. 41141.
3. *Kember M.R., Buchard A., Williams C.K.* // *Chem. Commun.* 2011. V. 47. P. 141.
4. *Chukanova O.M., Korenkov K.O., Perepelitsina E.O., Garifullin N.O., Sedov I.V.* // *Polym. Sci. B.* 2019. V. 61. № 4. P. 395.
5. *Zhang X.-H., Wei R.-J., Zhang Y.-Y., Du B.-Y., Fan Z.-Q.* // *Macromol.* 2015. V. 48. P. 536.
6. *Seong J.E., Na S.J., Cyriac A., Kim B.-W., Lee B.Y.* // *Macromol.* 2010. V. 43. P. 903.
7. *Lu X.-B., Shi L., Wang Y.-M., Zhang R., Zhang Y.-J., Peng X.-J., Zhang Z.-C., Li B.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. № 5. P. 1664.
8. *Chukanova O.M., Perepelitsina E.O., Belov G.P.* // *Polym. Sci. B.* 2014. V. 56. № 5. P. 547.
9. *Martin C., Kleij A.W.* // *Macromol.* 2016. V. 49. P. 6285.

The Kinetics of the Terpolymerization of Carbon Dioxide with Propylene Oxide and Hexene Oxide

O. M. Chukanova^{1, *}, K. O. Korenkov², N. O. Garifullin¹, O. G. Sheverdenkina¹, and I. V. Sedov^{1, 2}

¹*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

²*Faculty of Fundamental Physical and Chemical Engineering, Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

*e-mail: olchukan@icp.ac.ru

The kinetics of terpolymerization of CO_2 with propylene oxide and hexene oxide in the presence of binary catalytic system $\text{salenCoDNP}/\text{PPNCl}$ is studied for the first time. The rate of reaction was determined by measuring CO_2 uptake with time in the process of terpolymerization. The dependences of the reaction rate and terpolymers composition on the mole fractions of epoxides in the feed are determined. The relationship between the rate constants of the insertion of various epoxides into the copolymers is ascertained. The glass transition temperatures of the aliphatic polycarbonates depends on their composition; it varies in the range from 26.3 to -9.8°C .

Keywords: carbon dioxide, hexene oxide, catalysts, kinetics, propylene oxide, ternary copolymerization