

УДК 541.(64+127):546.264=31

КИНЕТИКА ТРОЙНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА С ПРОПИЛЕНОКСИДОМ, БУТЕНОКСИДОМ И ЦИКЛОГЕКСЕНОКСИДОМ

© 2019 г. О. М. Чуканова^{a,*}, К. О. Коренков^b, Е. О. Перепелицина^a,
Н. О. Гарифуллин^a, И. В. Седов^{a,b}

^aИнститут проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка, Московская обл., пр. ак. Семенова, 1, Россия

^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова.
Факультет фундаментальной физико-химической инженерии
119991 Москва, Ленинские горы, Россия

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

Поступила в редакцию 20.02.2019 г.

После доработки 21.02.2019 г.

Принята к публикации 31.03.2019 г.

Впервые изучена кинетика тройной сополимеризации CO₂ с рядом эпоксилов: пропиленоксидом, бутенноксидом и циклогексенноксидом в присутствии бинарной каталитической системы. Значение скорости реакции рассчитывали, измеряя поглощение CO₂ со временем. Представлены зависимости скорости реакции от состава эпоксилов в среде для реакций CO₂ с бутенноксид–пропиленоксидом, CO₂ с циклогексенноксид–пропиленоксидом, CO₂ с циклогексенноксид–бутенноксидом. Определено соотношение констант сополимеризации при внедрении различных эпоксилов в сополимер. Температура стеклования тройных сополимеров определялась их составом и изменялась в диапазоне 9.3–122.3°C.

DOI: 10.1134/S230811391904003X

ВВЕДЕНИЕ

Синтез алифатических поликарбонатов из диоксида углерода и эпоксилов – это новый процесс формирования биосовместимых полимерных материалов. Вовлечение CO₂ в синтез органических соединений позволяет уменьшить зависимость от нефтяного сырья, так как в полимерную цепь внедряется до 50 мольных процентов диоксида углерода [1]. Известно, что реакции CO₂ с эпоксидами протекают в присутствии катализаторов (комплексов Co, Cr, Zn, Al и других) [2]. С начала 2000-х годов проводится интенсивный поиск новых активных катализаторов. Так, одна из известных активных каталитических систем состоит из саленового комплекса кобальта **salenCoX** ((salen = (R,R)-N,N'-бис-(3,5-ди-трет-бутилсалицилиден)-1,2-диаминоциклогексан); X = Cl, Br, динитрофеноксид и другие) и сокатализатора из ряда аммониевых солей или оснований [2]. Усилия исследователей направлены в основном на синтез новых катализаторов, в то время как кинетика процессов практически не исследовалась. Данные о скорости реакции, как правило, получают на основании измерения выхода продукта.

Различные эпоксиды могут применяться для проведения реакции, среди них наиболее широко используются пропиленоксид (ПО), бутенноксид (БО) и циклогексенноксид (ЦГО). Природа эпоксида оказывает значительное влияние на свойства алифатического поликарбоната. Соплимер CO₂ с пропиленоксидом в твердом состоянии представляет собой стеклообразный продукт с температурой стеклования $T_c = 25–45^\circ\text{C}$, который характеризуется рядом интересных свойств. Например, он плохо горит и не выделяет токсичных продуктов, отличается хорошими адгезионными свойствами. Пленки сополимера обладают хорошими барьерными свойствами по отношению к кислороду и воде. Это биоразлагаемый и биосовместимый материал [3]. Однако физико-механические свойства полипропиленкарбоната не позволяют использовать его как инженерный пластик. Температуру стеклования алифатического поликарбоната можно увеличить, используя циклогексенноксид или другие эпоксиды циклического строения.

Одним из подходов, позволяющих варьировать свойства алифатических поликарбонатов в широком диапазоне, является введение в полимерную цепь различных эпоксилов. Скорость ре-

акции может значительно меняться при изменении природы эпоксида, наиболее быстро протекают реакции с участием пропиленоксида. Каталитическая система также оказывает влияние на скорость реакции. Процесс тройной сополимеризации CO_2 с пропиленоксидом, циклогексеноксидом, алифатическими эпоксидами проводился с применением сложных катализаторов нового поколения в довольно жестких условиях: при температуре 70–75°C и давлении 2 МПа в работе [4], 90°C и 1.5–2.5 МПа в работе [5]. В литературе нет подробных исследований тройной сополимеризации в присутствии бинарной каталитической системы salenCoX/PPNCl ($\text{PPNCl} = \text{бис-}$ (трифенилфосфин)иминияхлорид). Можно найти лишь сведения об отдельных опытах, в которых представлен выход тройных сополимеров CO_2 с пропиленоксидом и циклогексеноксидом, как правило, при эквимольном их соотношении (см., например, в работе [6]). Кинетика тройной сополимеризации не изучена и нет данных о том, как изменяется скорость реакции при варьировании состава эпоксидов в среде.

Задача настоящей работы – изучение влияния состава эпоксидов на кинетику тройной сополимеризации в присутствии бинарной каталитической системы salenCoDNP/PPNCl ($\text{DNP} = 2,4$ -динитрофеноксид) в относительно мягких условиях. Также в данном исследовании необходимо было решить ряд вопросов кинетического характера. Например, насколько можно увеличить скорость реакции с циклическим эпоксидом путем введения в среду более активного эпоксида – пропиленоксида. Важно было определить соотношение констант сополимеризации при применении разных эпоксидов. Использовали наиболее широко известные эпоксиды, для того чтобы сравнить полученные результаты с литературными данными.

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 получали от фирмы “Strem Chemicals”, CO_2 (99.8%) – от “Линде Газ”. Пропиленоксид, бутенксид и циклогексеноксид (“Sigma-Aldrich”) осушали перегонкой над CaH_2 .

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на приборе “Bruker AVANCE III 500-MHz”, растворяя образцы в CDCl_3 . Анализ сополимеров методом ГПХ проводили на приборе “Waters GPCV-2000” с двумя колонками “PLgel 5 мкм MIXED-C” в ТГФ при 35°C и скорости элюента 1 мл/мин. Значения молекулярной массы рассчитывали по калибровочной кривой, полученной с использованием

полистирольных стандартов. Данные о температуре стеклования брали из анализа второго цикла нагревания при скорости 20 град/мин методом ДСК на приборе “822e Mettler Toledo”.

Реакция CO_2 с пропиленоксидом

Процедура проведения реакции аналогична описанной ранее в работе [8]. SalenCoDNP и PPNCl растворяли в смеси эпоксидов (3.5–4.5 мл) в атмосфере аргона и перемешивали в течение 15 мин. Концентрация катализатора варьировалась в диапазоне $(7.0\text{--}8.5) \times 10^{-3}$ 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 и подключали к термостату, нагретому до 45°C. В ходе реакции поддерживали давление 0.6 МПа. Кинетику 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] (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); ($-\text{CO}_2\text{--BO-}$) $_n$ 0.94 (м, 3H, CH_3), 1.67 (м, 2H, CH_2), 4.07–4.34 (м, 2H, CH_2), 4.83 (м, 1H, CH); ($-\text{CO}_2\text{--ЦГО-}$) $_n$ 1.30 (м, 2H, CH_2), 1.44 (м, 2H, CH_2), 1.69 (м, 2H, CH_2), 2.10 (м, 2H, CH_2), 4.62 (м, 2H, CH).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика сополимеризации CO_2 с пропиленоксидом в присутствии salenCoDNP/PPNCl была изучена ранее в работе [8]. Показано, что природа противоиона X в комплексе salenCoX влияет на энергию активации процесса [9], при значенных температурах более 40°C реакция протекает быстрее в присутствии salenCoDNP , чем salenCoCl при прочих равных условиях. В настоящей работе для проведения тройной сополимеризации применялись мягкие условия: температура 45°C,

давление 0.6 МПа, так как преимуществом данной бинарной каталитической системы являлась довольно высокая ее активность, даже при низких значениях температуры и давления. Для определе-

ния соотношения констант сополимеризации были использованы сочетания эпоксидов бутеноксид–пропиленоксид, циклогексеноксид–пропиленоксид и циклогексеноксид–бутеноксид:

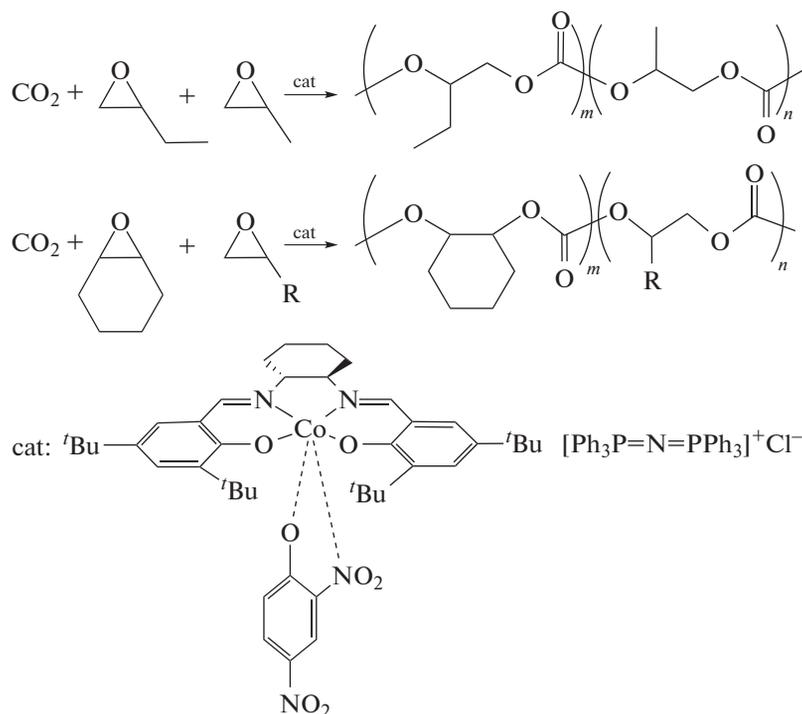


Схема 1.

При температуре 45°C и давлении 0.6 МПа процесс протекал с селективностью по поликарбонату более 97% во всех случаях, в качестве побочных продуктов наблюдалось формирование небольшого количества соответствующих циклических карбонатов.

Скорость сополимеризации, влияние состава среды

Кинетика была изучена по поглощению CO_2 в ходе реакции. Для измерения скорости учитывались данные до достижения конверсии эпоксидов 30%, чтобы изменение состава среды не оказывало значительного влияния на скорость реакции. Типичные зависимости поглощения CO_2 со временем для разных процессов тройной сополимеризации показаны на рис. 1. В этих опытах соотношение эпоксидов в среде было близко к эквимольному. Мольное соотношение эпоксидов в реакционной среде представлено как параметр f , который равен отношению молей первого эпоксида к суммарному количеству молей двух эпоксидов.

Реакция протекала при постоянной скорости в течение 40–60 мин в зависимости от состава среды. При достижении конверсии эпоксидов 30% прослеживалось снижение скорости процесса. Это могло быть вызвано разными причинами: увеличением вязкости среды (например, при ис-

пользовании циклогексеноксида) или изменением растворимости CO_2 из-за накопления продуктов. Скорость далее рассчитывалась в единицах TOF (ч^{-1}) как количество молей поглощенного CO_2 за один час в расчете на моль катализатора.

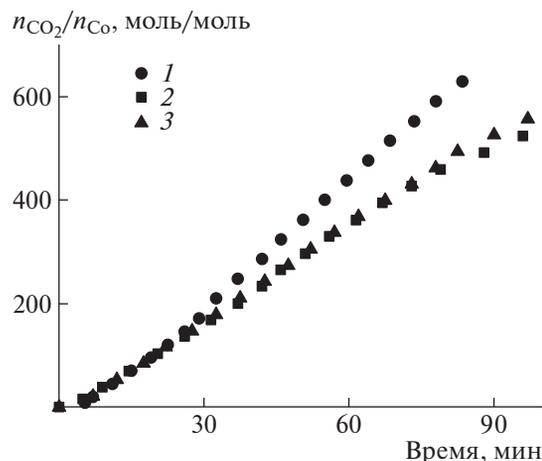


Рис. 1. Зависимость поглощения CO_2 со временем в тройной сополимеризации CO_2 –БО–ПО, где $f_{\text{БО}} = 0.55$ (1), CO_2 –ЦГО–ПО, где $f_{\text{ЦГО}} = 0.54$, и CO_2 –ЦГО–БО, где $f_{\text{ЦГО}} = 0.42$ (2, 3); $T = 45^\circ\text{C}$, давление 0.6 МПа, $[\text{salenCoDNPI}] / [\text{PPNCI}] = 1$.

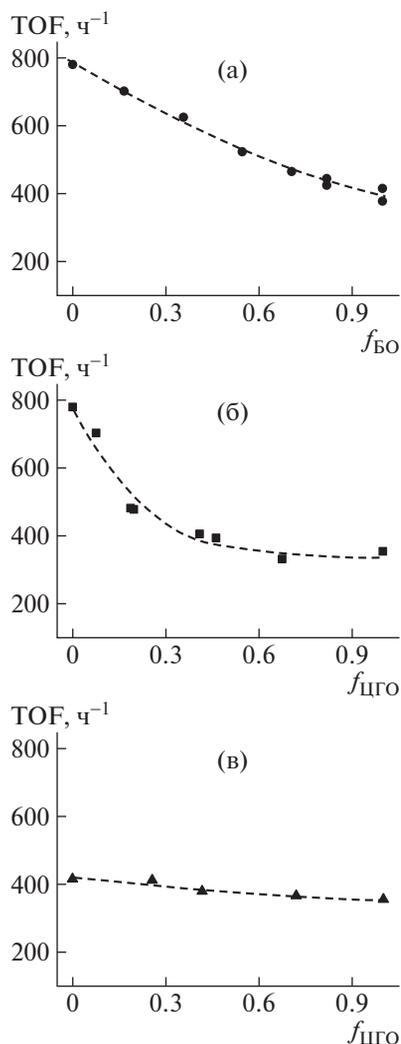


Рис. 2. Зависимости скорости тройной сополимеризации от состава среды для процессов CO_2 –БО–ПО (а), CO_2 –ЦГО–ПО (б) и CO_2 –ЦГО–БО (в).

Для определения того, насколько природа эпоксида влияет на скорость процесса, реакция проводилась при постепенном изменении состава среды. Изменение скорости в реакциях CO_2 –БО–ПО, CO_2 –ЦГО–ПО, CO_2 –ЦГО–БО при различных f (мольная доля первого эпоксида в среде) показано на рис. 2. Видно плавное изменение скорости тройной сополимеризации при применении смеси бутеноксида и пропиленоксида. Скорость сополимеризации CO_2 с бутеноксидом всего в 2 раза ниже скорости сополимеризации CO_2 с пропиленоксидом (рис. 2а). Более резкая зависимость получена при введении циклогексеноксида (рис. 2б), хотя значение скорости сополимеризации CO_2 с циклогексеноксидом близко к скорости процесса CO_2 с бутеноксидом. При близком значении скорости заметно слабое варьирование скорости при изменении состава среды в тройной сополимеризации CO_2 –ЦГО–

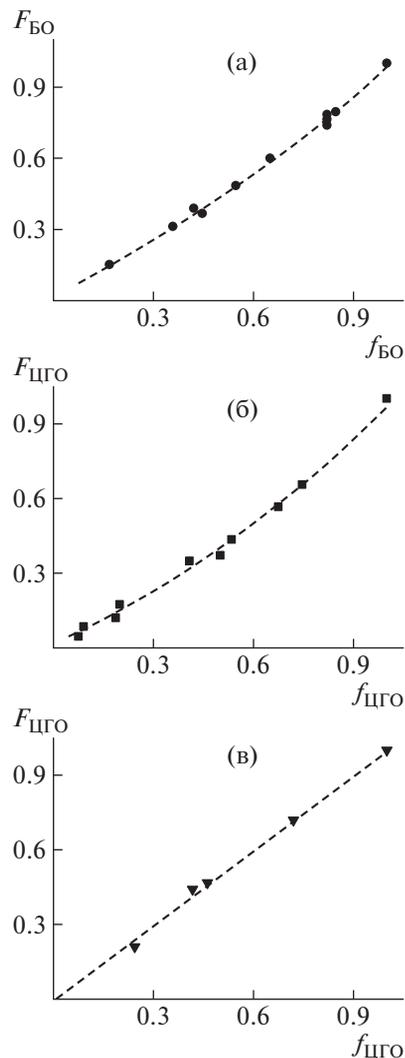


Рис. 3. Зависимости содержания звеньев с первым эпоксидом в тройном сополимере от его содержания в среде CO_2 –БО–ПО (а), CO_2 –ЦГО–ПО (б) и CO_2 –ЦГО–БО (в).

БО (рис. 2в). Итак, процессы тройной сополимеризации при применении разных эпоксидов протекают с достаточно высокой скоростью в присутствии бикомпонентной каталитической системы salenCoDNP/PPNCl . При эквимольном соотношении эпоксидов в среде более высокая скорость характерна для тройной сополимеризации CO_2 –БО–ПО, чем для процессов с участием циклогексеноксида.

*Соотношение констант сополимеризации
и распределение эпоксидных звеньев
в тройном сополимере*

Изменение состава среды приводит к варьированию состава тройных сополимеров. Содержание звеньев одного из эпоксидов далее представлено в виде параметра $F = m/(m + n)$ (см. схему 1). Зависимости составов тройных сополимеров от состава среды представлены на рис. 3.

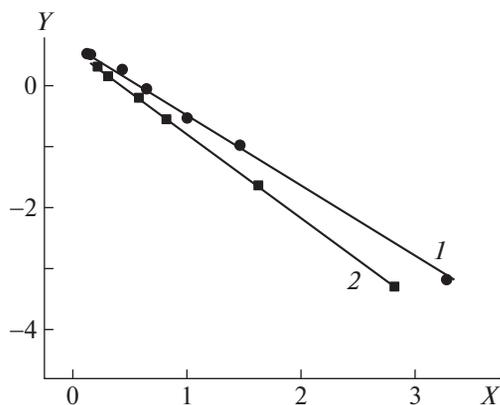


Рис. 4. Зависимости Fineman–Ross для процессов CO_2 –БО–ПО, $Y = -1.15X + 0.66$ (1) и CO_2 –ЦГО–ПО, $Y = -1.38X + 0.59$ (2).

На рис. 3 видно, что различный характер зависимостей наблюдается при изменении состава среды в исследованных процессах. В первых двух случаях (рис. 3а, 3б) имеет место нелинейная зависимость, в то время как для тройной сополимеризации CO_2 –ЦГО–БО получена зависимость линейного типа, довольно хорошо описанная прямой линией от нуля до единицы. Скорость внедрения в тройной сополимер пропиленоксида или бутеноксида, циклогексеноксида различна,

как это показано на рис. 2. По-видимому, более низкая скорость внедрения бутеноксида или циклогексеноксида приводит к нелинейному характеру зависимостей содержания звеньев с данными эпоксидами в сополимере. Напротив, когда значения скорости близки, как в случае тройной сополимеризации CO_2 –ЦГО–БО, прослеживалась практически идеальная линейная зависимость содержания звеньев одного из эпоксидов от состава среды. Полученные закономерности позволяют проводить оценку соотношения констант сополимеризации для эпоксидов разных типов по анализу данных с использованием соотношения Fineman–Ross [4]. Экспериментальная зависимость, рассчитанная в координатах Fineman–Ross ($X = [f_{\text{ПО}}^2 / (1 - f_{\text{ПО}})^2] \times [(1 - F_{\text{ПО}}) / F_{\text{ПО}}]$, $Y = [f_{\text{ПО}} / (1 - f_{\text{ПО}})] \times [(1 - 2F_{\text{ПО}}) / F_{\text{ПО}}]$) для процессов тройной сополимеризации CO_2 –БО–ПО и CO_2 –ЦГО–ПО, дана на рис. 4. Зависимость рассчитана с использованием усредненных значений экспериментальных данных.

При внедрении эпоксидов может происходить повторение звеньев с одинаковым эпоксидом, либо внедрение другого эпоксида. Анализ данных в координатах Fineman–Ross позволяет определить соотношение констант при формировании разных последовательностей звеньев в полимерной цепи:

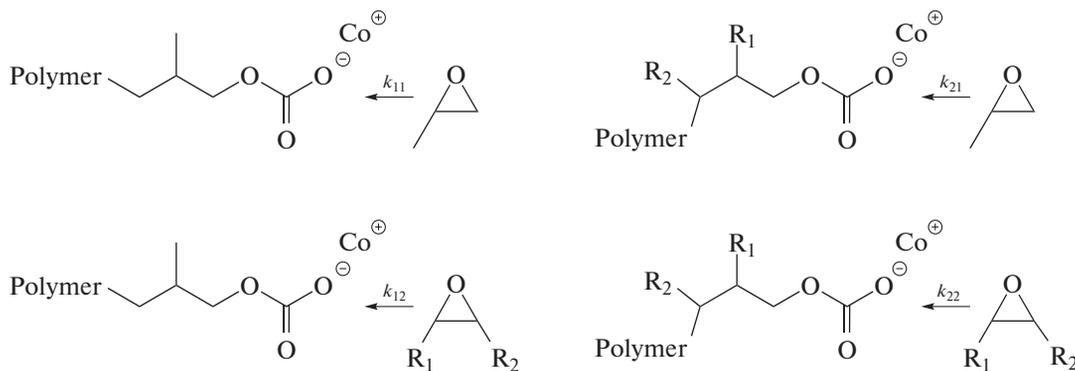


Схема 2.

По полученным данным, для процесса тройной сополимеризации CO_2 –БО–ПО соотношение констант k_{11}/k_{12} ($r_{\text{ПО}} = 1.15$), k_{22}/k_{21} ($r_{\text{БО}} = 0.66$). В случае тройной сополимеризации CO_2 –ЦГО–ПО соотношение k_{11}/k_{12} ($r_{\text{ПО}} = 1.38$), k_{22}/k_{21} ($r_{\text{ЦГО}} = 0.59$). Другие значения этих констант были получены для тех же процессов, но с использованием других катализаторов и в более жестких условиях реакции. И тот, и другой фактор может влиять на величину констант сополимеризации. По данным работы [4] для процесса CO_2 –ЦГО–ПО $r_{\text{ПО}} = 1.4$, $r_{\text{ЦГО}} = 0.37$, а в тройной сополимеризации CO_2 –БО–ПО $r_{\text{ПО}} = 1.7$, $r_{\text{БО}} = 0.58$. В случае

близкой реакционной способности сомономеров произведение констант ($r_{\text{ПО}} \times r_{\text{БО}}$) или ($r_{\text{ПО}} \times r_{\text{ЦГО}}$) должно быть равно единице. По данным работы [1] оно составляло 0.81 и 0.63 соответственно. В данной работе ($r_{\text{ПО}} \times r_{\text{БО}} = 0.76$ и ($r_{\text{ПО}} \times r_{\text{ЦГО}} = 0.81$). Возможно, относительная реакционная способность сомономеров изменяется при применении разных каталитических систем или условий проведения реакции, и этим обусловлены наблюдаемые различия в значениях.

Данные о составе не дают информации о распределении звеньев, характер зависимости содержания различных диад определяется значениями

Таблица 1. Изменение молекулярной массы и состава тройного сополимера CO₂–БО–ПО со временем, $f_{\text{БО}} = 0.82$

Опыт, №	Время, мин	Конверсия	M_n , кг/моль	\bar{D}	$F_{\text{БО}}$	T_c
1	61	0.187	8.2	1.1	0.86	9.8
			2.8	1.4		
2	88	0.259	11.6	1.1	0.77	13.2
			3.8	1.4		
3	184	0.555	19.4	1.0	0.78	15.6
			6.1	1.5		

Примечание. Здесь и в табл. 2 условия реакции: $T = 45^\circ\text{C}$, давление 0.6 Мпа.

констант сополимеризации. Используя их, можно оценить вероятностное распределение диад с различной последовательностью звеньев [10]. Например, выполнить оценку вероятностей содержания диад $-\text{CO}_2-\text{ПО}-\text{CO}_2-\text{ПО}-$ (P_{11}), $-\text{CO}_2-\text{ПО}-\text{CO}_2-\text{БО}-$ (P_{12}), $-\text{CO}_2-\text{БО}-\text{CO}_2-\text{ПО}-$ (P_{21}), $-\text{CO}_2-\text{БО}-\text{CO}_2-\text{БО}-$ (P_{22}) при эквимольном соотношении эпоксилов. С учетом полученных значений соотношения констант сополимеризации, соответствующие вероятности равны: $P_{11} = 0.3$, $P_{12} = P_{21} = 0.52$, $P_{22} = 0.17$. В случае тройной сополимеризации CO₂–ЦГО–ПО $P_{11} = 0.35$, $P_{12} = P_{21} = 0.5$, $P_{22} = 0.15$. Учитывая возможные экспериментальные ошибки, примерно половину всех диад составляют диады смешанного типа в обоих случаях. Полученные значения вероятностей свидетельствуют о том, что эпоксиды распределяются в основном по два звена по полимерной цепи. Вероятность содержания диад с пропиленоксидными звеньями выше, чем с бутенкисидными или циклогексенкисидными, что означает присутствие некоторого количества более крупных блоков с пропиленоксидными звеньями и более мелких – с другими эпоксидами.

Свойства тройных сополимеров

Синтезированные тройные сополимеры во всех случаях характеризовались бимодальным ММР с узким распределением. Бимодальное распределение характерно для сополимеров CO₂ с эпоксидами, этот факт объясняют ростом двух молекул сополимера на каждом каталитическом центре. Рост сополимера протекает по механизму живой сополимеризации, если в среде нет агентов передачи цепи (воды, спиртов, кислот) [1, 2]. Результаты, полученные в настоящей работе, также свидетельствуют об увеличении молекулярной массы тройных сополимеров с конверсией эпок-

сидов. В табл. 1 показано, как изменяется молекулярная масса со временем реакции и с конверсией эпоксилов в тройной сополимеризации CO₂–БО–ПО.

Состав тройных сополимеров может меняться в ходе реакции. В данной работе был проведен анализ изменения состава тройного сополимера со временем при одинаковом соотношении эпоксилов в среде, эти данные представлены в табл. 1. Необычным оказался тот факт, что при небольшой конверсии эпоксилов (~0.2) содержание звеньев с бутенкисидом в тройном сополимере превысило его относительное мольное количество в среде (табл. 1, опыт № 1), хотя при увеличении времени процесса $F_{\text{БО}}$ ниже, чем $f_{\text{БО}}$, это наблюдалось и в других опытах при конверсиях эпоксилов более 0.3. Как обсуждалось выше, соотношение констант сополимеризации показывает, что процесс внедрения пропиленоксида в сополимер протекает быстрее, чем бутенкисид. Поэтому довольно сложно объяснить более высокое содержание в сополимере звеньев бутенкисидов, чем в среде, при небольшой конверсии. Подобный анализ изменения состава тройного сополимера с конверсией эпоксилов был выполнен в работе [5] в тройной сополимеризации CO₂–ЦГО–ПО при эквимольном соотношении эпоксилов в среде. При конверсии эпоксилов до 0.5 наблюдалось близкое к эквимольному соотношению звеньев циклогексеноксида в тройном сополимере.

Варьирование состава эпоксилов позволяет получать сополимеры с различными свойствами. Известно, что введение циклогексеноксида повышает температуру стеклования сополимеров [6]. Данные о некоторых характеристиках синтезированных тройных сополимеров представлены в табл. 2; на рис. 5 приведены кривые ДСК тройных сополимеров.

Таблица 2. Тройная сополимеризация CO₂ с пропиленоксидом, бутенноксидом и циклогексеноксидом при разном составе эпоксидов в среде (молярные доли f и F рассчитаны для первого эпоксида в списке)

Опыт, №	Эпокси́ды	f	F	TOF, ч ⁻¹	M_n , кг/моль	D	T_c , °C	T_d^* , °C
1	БО–ПО	0.17	0.15	702	14.5	1.0	20.9	252
					4.1	1.6		
2	БО–ПО	0.55	0.49	523	14.3	1.0	11.5	253
					5.1	1.3		
3	БО–ПО	0.82	0.74	444	22.3	1.0	13.4	256
					6.3	1.6		
4	ЦГО–ПО	0.51	0.36	366	11.7	1.7	54.5	301
					4.1	1.3		
5	ЦГО–ПО	0.75	0.66	335	16.4	1.0	90.1	310
					5.3	1.4		
6	ЦГО–БО	0.26	0.20	411	16.3	1.4	26.1	298
					4.9	1.5		
7	ЦГО–БО	0.42	0.44	379	16.3	1.0	50.5	303
					5.1	1.5		
8	ЦГО–БО	0.72	0.72	366	16.0	1.0	86.3	317
					5.5	1.4		

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

Тройные сополимеры с циклогексеноксидом имеют более высокую температуру стеклования и деструкции, чем тройные сополимеры с бутенноксидом. Температура стеклования тройных сополимеров меняется как с составом, так и с молекулярной массой. В табл. 1 показано изменение температуры стеклования с молекулярной массой: при двукратном увеличении значений M_n температура стеклования тройного сополимера CO₂–БО–ПО возрастает от 9.8 до 15.6°C. Зависимости температуры стеклования от состава тройного сополимера представлены на рис. 6.

Так, с ростом содержания бутенноксидных звеньев в тройном сополимере прослеживалось закономерное уменьшение температуры стеклования (рис. 6а), увеличение же температуры стеклования наблюдалось с ростом содержания циклогексеноксидных звеньев (рис. 6б). Минимальная температура стеклования составила 9.3°C для двойного сополимера CO₂ с бутенноксидом, максимальная – 122.3°C для сополимера CO₂ с циклогексеноксидом. В тройных сополимерах, полученных с использованием этих двух эпоксидов, температура стеклования изменялась в данном диапазоне значений (рис. 7а).

Температура деструкции в тройном сополимере CO₂–ЦГО–БО была выше 295°C и росла с увеличением содержания звеньев циклогексеноксида в тройном сополимере (рис. 7б). При содержании звеньев циклогексеноксида равном 0.5, в тройных сополимерах CO₂–ЦГО–ПО и CO₂–ЦГО–БО значения температуры деструкции были близки и составляли 305–306°C, в то время как температура стеклования была ниже в тройном сополимере с бутенноксидом CO₂–ЦГО–БО.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Тройная сополимеризация CO₂ с пропиленоксидом, бутенноксидом и циклогексеноксидом проведена в присутствии бикомпонентной каталитической системы в относительно мягких условиях (при температуре 45°C и давлении 0.6 МПа). Реакции протекали при постоянной скорости в течение 40–60 мин до конверсии эпоксидов 30%, после чего наблюдалось замедление процессов, возможно, связанное с накоплением сополимера, изменением вязкости растворов и растворимости CO₂. Скорость сополимеризации уменьшалась при введении в пропиленоксид бутеноксида или

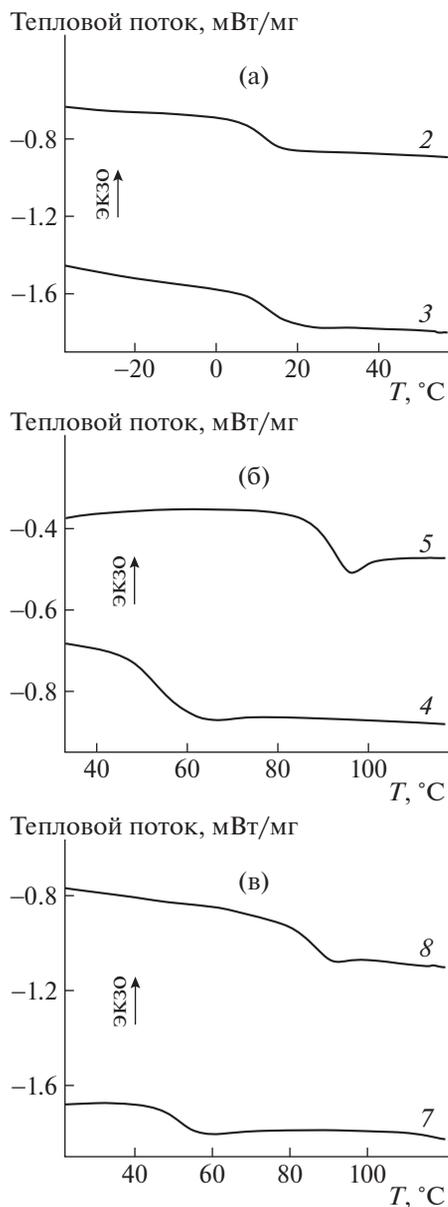


Рис. 5. Кривые ДСК тройных сополимеров CO_2 –БО–ПО (а), CO_2 –ЦГО–ПО (б) и CO_2 –ЦГО–БО (в). Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2.

циклогексеноксида. Значения скорости сополимеризации CO_2 с бутенноксидом и CO_2 с циклогексенноксидом сопоставимы, они в 2 раза ниже значений скорости процесса CO_2 с пропиленоксидом. Получена нелинейная зависимость содержания звеньев с бутенноксидом или циклогексенноксидом в тройном сополимере от содержания этих эпоксилов в среде при применении пропиленоксида в качестве второго эпоксида. В процессе тройной сополимеризации CO_2 –ЦГО–БО, когда значения скорости внедрения эпоксилов в сополимер сопоставимы, наблюдалась линейная корреляция

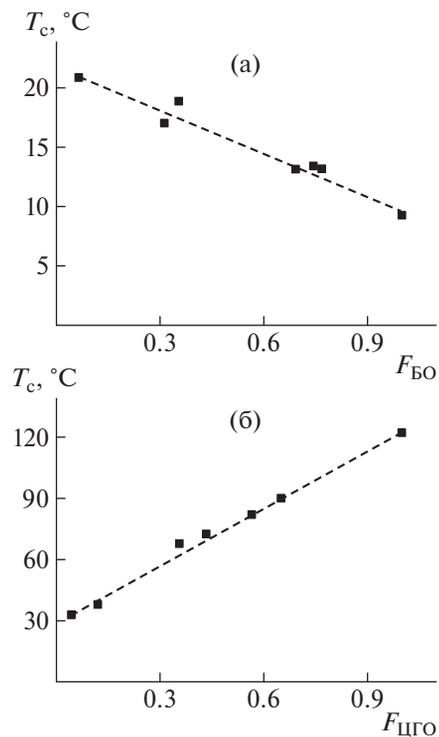


Рис. 6. Изменение температуры стеклования тройных сополимеров CO_2 –БО–ПО (а) и CO_2 –ЦГО–ПО (б) с их составом.

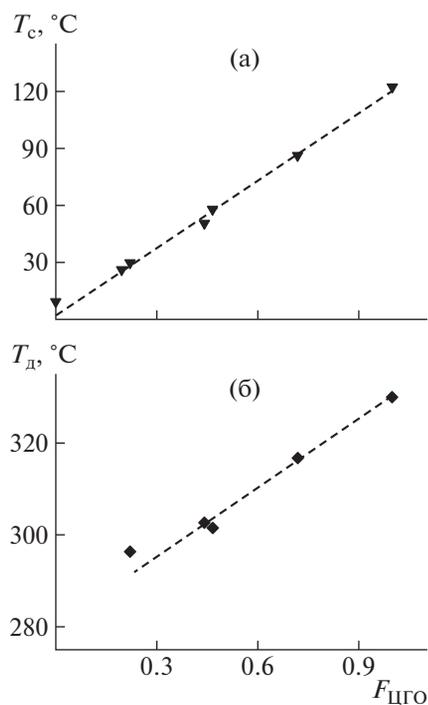


Рис. 7. Зависимости температуры стеклования (а) и температуры деструкции (б) тройных сополимеров CO_2 –ЦГО–БО от содержания звеньев с циклогексенноксидом в тройном сополимере.

содержания циклогексеноксида в тройном сополимере от его относительного мольного количества в среде. Проведена оценка соотношения констант сополимеризации пропиленоксида, бутеноксида и циклогексеноксида. На основании этих значений выполнен анализ вероятностного содержания различных диад в тройном сополимере, который указывает на преимущественное распределение эпоксидов в виде коротких блоков по два звена при эквимольном содержании эпоксидов. Показано, что температура стеклования синтезированных тройных сополимеров изменялась в широком диапазоне от 9.3 до 122.3°C и определялась, главным образом, составом тройного сополимера, а также его молекулярной массой.

Авторы выражают благодарность А.В. Черняку за регистрацию спектров ЯМР ¹H.

Работа выполнена по теме Госзадания (гос. регистрация ФАНО № 0089-2019-0008) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования Института проблем химической физики РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kember M.R., Buchard A., Williams C.K.* // Chem. Commun. 2011. V. 47. P. 141.
2. *Kozak C.M., Ambrose K., Anderson T.S.* // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 376. P. 565.
3. *Luinstra G.A.* // Polym. Rev. 2008. V. 48. № 1. P. 192.
4. *Seong J.E., Na S.J., Cyriac A., Kim B.-W., Lee B.Y.* // Macromolecules. 2010. V. 43. № 2. P. 903.
5. *Ren W.-M., Zhang X., Liu Y., Li J.-F., Wang H., Lu X.-B.* // Macromolecules. 2010. V. 43. № 3. P. 1396.
6. *Shi L., Lu X.-B., Zhang R., Peng X.-J., Zhang C.-Q., Li J.-F., Peng X.-M.* // Macromolecules. 2006. V. 39. № 17. P. 5679.
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., Bukhovets E.V., Perepelitsina E.O., Belov G.P.* // Polymer Science B. 2015. V. 57. № 3. P. 224.
9. *Chukanova O.M., Belov G.P.* // Kinet. Katal. 2016. V. 57. № 6. P. 821.
10. *Семчиков Ю.Д.* Высокомолекулярные соединения. М.: Академия, 2003.