

# Высокомолекулярные соединения

## Серия С\*

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия С, 2004, том 46, № 12, с. 2124–2139

УДК 541.64:546.264-31

### СВЕРХКРИТИЧЕСКИЙ ДИОКСИД УГЛЕРОДА И ПОЛИМЕРЫ<sup>1</sup>

© 2004 г. Э. Е. Сайд-Галиев, И. В. Потоцкая, Я. С. Выгодский

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Дано определение сверхкритических сред, приведены основные представители таких сред, прежде всего сверхкритический диоксид углерода, рассмотрены их физические и химические свойства, преимущества и ограничения. Проанализировано использование сверхкритического CO<sub>2</sub> в качестве реакционной среды, мономера и катализатора в синтезе полимеров главным образом поликонденсационного типа.

#### ВВЕДЕНИЕ

Сохранение природной среды на Земле – глобальная задача, от решения которой в немалой степени зависит сама жизнь на нашей планете. Ученые уже давно обеспокоены ухудшением экологической обстановки и пытаются ограничить вредные для биосферы последствия, связанные с деятельностью человека. В ряду этих мер стоят реализация “Женевской Конвенции” и принятие “Монреальского Протокола” о запрете применения в быту, промышленном производстве и сельском хозяйстве хлор- и фторуглеводородов, ДДТ и подобных им веществ. Одним из решений данной проблемы является развитие так называемой “зеленой химии”. “Зеленая химия” – направление в науке и технологии, призванное сделать химию более безопасной для человека и окружающей среды разработкой и внедрением в практику экологически более чистых технологий и веществ. “Зеленая химия” предполагает, в частности, использование экологически чистых, сверхкритических сред, или fluids вместо токсичных органических растворителей. Эта область химии включает ряд направлений, в том числе органический

синтез, синтез и модификацию полимеров, экстракционные процессы, хроматографию и т.д.

Опубликован ряд обзоров по сверхкритическим средам, в том числе и их использованию в химии и физике высокомолекулярных соединений [1–4]. Выбор темы настоящего обзора обусловлен широкими перспективами, открывающимися при использовании сверхкритических сред и среди них в первую очередь диоксида углерода в синтезе и модификации полимеров. Дано определение сверхкритических сред, описаны их физические свойства, приведены основные представители таких сред. Основное внимание сконцентрировано на использовании сверхкритического CO<sub>2</sub> как реакционной среды, мономера и катализатора в синтезе полимеров.

#### СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ СРЕДЫ

О сверхкритическом состоянии вещества известно еще с первой четверти XIX века, в 1875 г. была определена критическая точка для диоксида углерода [5].

Начало 80-х годов XX века отмечено резким повышением интереса к сверхкритическим процессам. Вначале это было обусловлено задачами экстракции веществ, применяемых в производстве пищевых продуктов и лекарственных препаратов, не допускающих наличия даже ничтожных примесей органических растворителей. Впоследствии области возможного практического ис-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 02-03-32089 и 03-03-06375).

E-mail: yasvyg@ineos.ac.ru (Выгодский Яков Семенович).

\* Редакторы: Э.Ф. Олейник, Ю.Б. Монаков.

пользования сверхкритических технологий существенно расширились, причем некоторые из них, в первую очередь экстракция, реализованы в промышленных масштабах.

Под определение сверхкритических сред попадают среды (жидкие и газообразные в нормальном состоянии), температура и давление которых превышают их критические значения (рис. 1). По своим свойствам сверхкритические среды занимают промежуточное положение между газами и жидкостями (табл. 1). Эта двойственность обусловлена тем, что в критической точке газовая и жидккая фазы сливаются и становятся неразличимыми. По мере увеличения давления мениск жидкости постепенно исчезает, пока система не становится совершенно однородной (рис. 2) [2]. При этом дальнейшее повышение давления или температуры не ведет к изменению фазового состояния сверхкритической среды.

Моменту перехода вещества в сверхкритическое состояние соответствует критическая точка на фазовой диаграмме (рис. 1). Область фазовой диаграммы за критической точкой называется сверхкритическим состоянием вещества. Окрестности критической точки характеризуются резким изменением физических свойств: плотности (рис. 3) [6], вязкости, диэлектрической постоянной, теплоемкости и т. д. Согласно теоретическим представлениям Tucker [7], сверхкритическая среда – это сжатый газ с флуктуацией плотности по объему, представляющий ансамбль молекулярных кластеров. Сложное термодинамическое состояние сверхкритических сред влияет на их растворяющую способность и скорость реакций с их участием.

Так как сверхкритические среды имеют достаточно высокую подвижность, свойственную газам, можно прогнозировать их повышенную проникающую способность в другие вещества.

К настоящему времени получено и изучено порядка 30 сверхкритических сред; некоторые из них представлены в табл. 2 [5]. Наиболее привлекательными, благодаря экологической чистоте и доступности, являются вода и  $\text{CO}_2$ . Применение сверхкритической воды связано с рядом технических трудностей: высокие критические параметры и коррозия металлической аппаратуры. В связи с этим наиболее предпочтительным до сих пор остается сверхкритический  $\text{CO}_2$ . Молекула  $\text{CO}_2$  – линейная, симметричная, не обладает дипольным моментом, но в

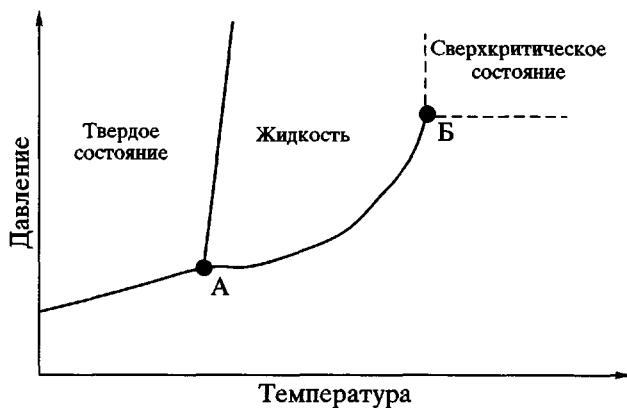


Рис. 1. Типичная фазовая диаграмма для индивидуального вещества: А – тройная точка, Б – критическая.

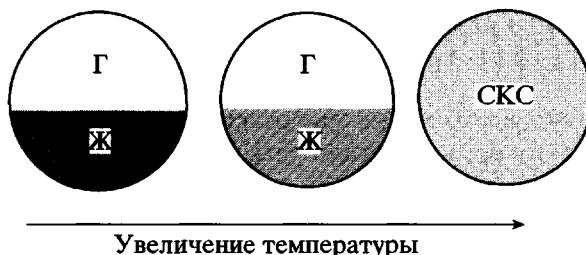


Рис. 2. Схематическое изображение исчезновения раздела фаз: Ж – жидкость, Г – газ, СКС – сверхкритическое состояние системы.

димерной форме характеризуется определенным квадрупольным моментом, за счет которого и осуществляются неспецифические диполь-квадрупольные взаимодействия с полярными молекулами. Высокое по сравнению с алканами или (пер)фотоалканами критическое значение давления  $\text{CO}_2$  обусловлено наличием квадрупольного момента.

$\text{CO}_2$  обладает рядом преимуществ перед традиционными органическими растворителями [8]:

– это дешевый, нетоксичный, негорючий газ (его предельно допустимая концентрация составляет

Таблица 1. Сравнение физических свойств газов, сверхкритических сред и жидкостей

Среда	Плотность, $\text{kg}/\text{m}^3$	Вязкость, Па с	Коэффициент диффузии, $\text{m}^2/\text{s}$
Газ	1	0.01	$1 \times 10^{-5}$
Сверхкритическая среда	100–800	0.05–0.1	$1 \times 10^{-7}$
Жидкость	1000	0.5–1	$1 \times 10^{-9}$

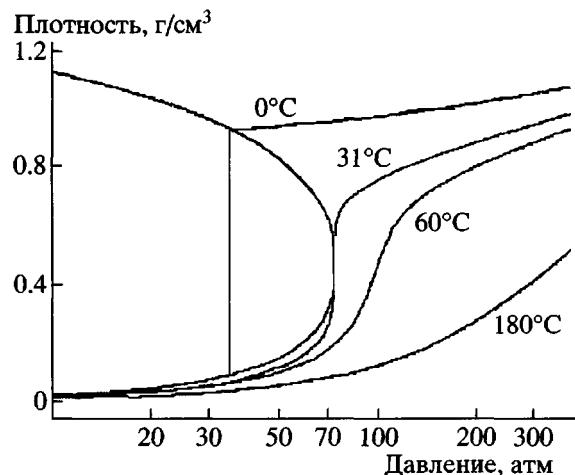


Рис. 3. Изменение плотности  $\text{CO}_2$  в районе критической точки.

ет 0.5%, в то время как у ацетона, пентана и хлороформа 0.075, 0.06 и 0.001% соответственно [9]);

– нет необходимости в регенерации  $\text{CO}_2$  (в отличие от органических растворителей), что важно в производстве пищевых продуктов, косметических средств, лекарств;

Таблица 2. Критические параметры некоторых сверхкритических сред [5]

Соединение	$T_{\text{кр}}$ , °C	$p_{\text{кр}}$ , МПа	$\rho_{\text{кр}}$ , кг/м <sup>3</sup>
$\text{CH}_4$	-82.5	4.64	160
$\text{C}_2\text{H}_4$	10.0	5.12	220
$\text{C}_2\text{F}_6$	19.9	3.06	620
$\text{CHF}_3$	26.2	4.85	620
$\text{CClF}_3$	28.9	3.86	580
$\text{CO}_2$	<b>31.1</b>	<b>7.38</b>	<b>470</b>
$\text{C}_2\text{H}_6$	32.4	4.88	200
$\text{C}_2\text{F}_6$	45.6	3.72	730
$\text{C}_3\text{H}_6$	91.9	4.61	240
$\text{C}_3\text{H}_8$	97.2	4.25	220
$\text{NH}_3$	132.5	11.28	240
$\text{C}_5\text{H}_{12}$	187.1	3.37	230
$\text{PrOH}$	235.4	4.76	270
$\text{MeOH}$	240.6	7.99	270
$\text{EtOH}$	243.5	6.38	280
$\text{BuOH}$	275.1	4.3	270
$\text{C}_6\text{H}_6$	289.0	4.89	300
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	347.1	5.63	310
$\text{H}_2\text{O}$	374.2	22.05	320

Примечание.  $T_{\text{кр}}$  – критическая температура,  $p_{\text{кр}}$  – критическое давление,  $\rho_{\text{кр}}$  – критическая плотность.

– после декомпрессии  $\text{CO}_2$  легко испаряется, и таким образом снимается проблема удаления остаточного растворителя;

– установлена химическая инертность  $\text{CO}_2$  в большинстве реакций (еще в середине XX века  $\text{CO}_2$  использовали в качестве инертного газа во многих синтезах, пока ему на смену не пришли азот и аргон);

– в присутствии примесей воды  $\text{CO}_2$  может проявлять катализитические свойства [10–12];

– выше критической точки для  $\text{CO}_2$  варьированием температуры и(или) давления возможно направленное изменение его физических свойств (плотности, вязкости, диэлектрической постоянной) и растворяющей способности;

– сверхкритический  $\text{CO}_2$  характеризуется большой сжимаемостью и поэтому способен поглощать избыток тепла в экзотермических процессах при спонтанном повышении скорости реакции;

–  $\text{CO}_2$  имеет весьма низкие критические параметры ( $T_{\text{кр}} = 31.8^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{кр}} = 7.37 \text{ МПа}$ ,  $\rho_{\text{кр}} = 0.47 \text{ г/см}^3$ ). Вязкость сверхкритического  $\text{CO}_2$  в 10–100 раз ниже, а коэффициент диффузии  $D$  в ~100 раз больше, чем у жидкости, предопределяя интенсивный массообмен, что важно, например, в процессах катализа и экстракции.

При использовании сверхкритического  $\text{CO}_2$  могут возникать и определенные проблемы, связанные с необходимостью использования соответствующей аппаратуры, так как давление  $\text{CO}_2$  уже при комнатной температуре превышает 6 МПа; с выбросами больших количеств его в окружающую среду; с участием  $\text{CO}_2$  в некоторых реакциях, например, образования карбаматов или взаимодействии с карбанионами, исключающем использование такой среды в анионной полимеризации [13] (однако образование карбаматов обратимо даже при высоких давлениях; поэтому  $\text{CO}_2$  используют и для защиты аминогрупп [5, 13, 14] и с этих позиций активность  $\text{CO}_2$  по отношению к аминам уже не является столь отрицательным фактором); с частичным восстановлением  $\text{CO}_2$  до  $\text{CO}$ , наблюдаемым в процессах гидрирования на платиновом и, в меньшей степени, на палладиевом катализаторе и приводящим к отравлению указанных катализаторов; с образованием угольной кислоты (рН 2–3) при контакте  $\text{CO}_2$  с водой при давлениях даже  $\leq 10 \text{ МПа}$ . В зависимости от типа реакции сильно кислую среду можно рассматривать и как достоинство, и как

недостаток. Например, синтез перекиси водорода обычно проводят при pH 2–4 (для стабилизации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), тогда как в биохимических процессах в кислых средах имеет место денатурирование энзимов.

### СВЕРХКРИТИЧЕСКИЙ ДИОКСИД УГЛЕРОДА КАК РАСТВОРИТЕЛЬ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Растворяющая способность сверхкритического CO<sub>2</sub>, несомненно, относится к числу важнейших параметров, определяющих возможность его использования как реакционной среды и во многих других сферах. Растворимость веществ в сверхкритическом CO<sub>2</sub> зависит от давления и температуры. Растворимость возрастает пропорционально давлению. Сложнее представляется температурная зависимость. С повышением температуры при давлениях до 14–15 МПа растворимость ухудшается, тогда как при более высоких давлениях она начинает возрастать. Такую зависимость связывают с суперпозицией двух эффектов – уменьшением плотности и соответственно растворяющей способности сверхкритического CO<sub>2</sub> с повышением температуры (при  $p = \text{const}$ ) и ростом упругости паров растворенного вещества при нагревании. При более низких давлениях преобладает первый эффект, при повышенных – второй [4].

Представляет интерес взаимная растворимость CO<sub>2</sub> и воды. В то время как CO<sub>2</sub> хорошо растворим в воде (до 15 мас. % при комнатной температуре), вода очень плохо растворяется в нем (~0.05% при 20°C). С увеличением температуры растворимость несколько возрастает (~1.5% при 100°C), при этом давление лишь незначительно влияет на этот показатель [15, 16]. На ничтожной растворимости воды в CO<sub>2</sub> основаны сверхкритические процессы экстракции веществ из водных растворов в CO<sub>2</sub>-фазу [14], а также формирование наночастиц неорганических веществ в стабилизированной ПАВ эмульсии воды в сверхкритическом CO<sub>2</sub>.

Другие неорганические соединения, как правило, в сверхкритическом CO<sub>2</sub> не растворимы. Исключения составляют SnCl<sub>2</sub>, PCl<sub>5</sub>, AsBr<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub>, P, Br, I и некоторые другие вещества [17].

Представляют интерес исследования последних лет по изучению взаимной растворимости сверхкритического CO<sub>2</sub> и ионных жидкостей – также новых, интересных и весьма перспективных реакционных сред для “зеленой химии”. Так, Brennecke и сотрудники показали [18], что сверхкритический CO<sub>2</sub> хорошо растворяется в некоторых ионных жидкостях, в то время как ионные жидкости, способные растворяться в сверхкритическом CO<sub>2</sub>, пока не найдены. На примере 1-бутил-3-метилimidазолгексафтормолибдата [БМИМ][PF<sub>6</sub>] [18, 19] и 1-бутил-3-метилimidазолтетрафторборомида [БМИМ][BF<sub>4</sub>] проведен термодинамический анализ систем сверхкритический CO<sub>2</sub>–ионная жидкость [20]. При давлении 8 МПа 60–80 мол. % CO<sub>2</sub> растворяется в [БМИМ][PF<sub>6</sub>], но полного смешения фаз не наблюдается. В [БМИМ][BF<sub>4</sub>] CO<sub>2</sub> растворяется на ~40%, что, возможно, связано с уменьшением силы взаимодействия ионной жидкости и CO<sub>2</sub> с увеличением размера аниона [20]. Поскольку CO<sub>2</sub> является слабой кислотой Льюиса, повышение основности ионной жидкости благоприятствует их взаимодействию с CO<sub>2</sub> [20].

Сверхкритический CO<sub>2</sub> хорошо растворяет многие неполярные и некоторые полярные органические соединения [13]. Уже в 1954 г. появились данные о растворимости ряда органических соединений в жидким CO<sub>2</sub> [21]. Как видно из табл. 3, низшие спирты (метанол, этанол, *трет*-амиловый спирт) полностью смешиваются с жидким CO<sub>2</sub>, но с ростом длины алкила или при переходе к ароматическим соединениям растворимость ухудшается. Сверхкритический CO<sub>2</sub> плохо растворяет фенол, тогда как *o*-хлор- и *o*-нитрофенолы хорошо растворимы в нем. Аналогичное поведение демонстрируют сложные эфиры. Алифатические эфиры хорошо смешиваются с жидким CO<sub>2</sub>, в то время как при переходе к ароматическим структурам растворимость также существенно уменьшается. Хорошо растворимы в жидким CO<sub>2</sub> низшие карбоновые кислоты. Амины плохо или умеренно растворимы в нем; исключение, пожалуй, составляет пиридин, хорошо смешивающийся с жидким CO<sub>2</sub>, что имеет определенное значение в реакциях, где пиридин применяют как катализатор [22]. В ряду нитрилов и амидов хоро-

Таблица 3. Растворимость ряда органических соединений в жидком диоксиде углерода [21]

Соединение	Растворимость, мас. %	Соединение	Растворимость, мас. %
Спирты		Эфиры	
Метиловый	Неограниченно смешивается	Этилацетат	Неограниченно смешивается
Этиловый	То же	Этилацетоацетат	То же
Циклогексиловый	4	Этилбензоат	Неограниченно смешивается
Гептиловый	6	Бензилбензоат	10
2-Этилгексиловый	17	Бутилфталат	8
Коричный	5	Фенилфталат	Неограниченно смешивается
Фурфуриловый	4	Этилоксалат	То же
Фенилметиловый	8	Бутилоксалат	1
Фенилэтиловый	3	Этилмалеинат	Неограниченно смешивается
Карбоновые кислоты		Метилсалицилат	То же
Муравьиная	Неограниченно смешивается	Фенилсалицилат	9
Уксусная	То же	Амиды	
Капроновая	»	Ацетамид	1
Каприловая	»	Ацетонитрил	Неограниченно смешивается
Молочная	0.5	Акрилонитрил	То же
Лауриновая	1	Фенилацетонитрил	13
Оleinовая	2	Формамид	0.5
Фенолы		N,N-Диметилацетамид	Неограниченно смешивается
Фенол	3	N,N-Диэтилацетамид	То же
<i>o</i> -Хлорфенол	Неограниченно смешивается	Амины	
<i>n</i> -Хлорфенол	8	Пиридин	Неограниченно смешивается
<i>o</i> -Крезол	2	Анилин	3
<i>m</i> -Крезол	4	<i>o</i> -Толуидин	7
<i>n</i> -Крезол	2	<i>m</i> -Толуидин	15
		<i>o</i> -Хлоранилин	5
		<i>m</i> -Хлоранилин	1
		Дифениламин	1
		N,N-Диметиланилин	Неограниченно смешивается
		N,N-Диэтиланилин	17

шо растворяются в жидком CO<sub>2</sub> ацетонитрил, акрилонитрил и N,N-диалкилацетамиды.

В ряду органических красителей незначительной растворимостью (<1% при 35 МПа и 120°C) характеризуются дисперсные красители азо- и антрахинонового ряда [23, 24]. Однако вследствие высокого коэффициента распределения красителя между пленкой и раствором хорошие результаты дает окрашивание в такой среде синтетических тканей [24], являя собой яркий пример экологически чистого процесса “зеленой химии”.

## СВЕРХКРИТИЧЕСКИЙ ДИОКСИД УГЛЕРОДА КАК РАСТВОРИТЕЛЬ ПОЛИМЕРОВ

Интерес к использованию сверхкритических сред (в первую очередь алканов и алкенов) как растворителей восходит к 40-м годам XX века, когда началось производство ПЭВД. В конце 60-х годов на основании простой корреляции между параметром растворимости  $\delta$  и критическим давлением пришли к ошибочному представлению, что по растворяющей способности CO<sub>2</sub> близок пиридину [8]. Расчеты, проведенные в на-

Таблица 4. Растворимость полимеров в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  и его смесях с органическими растворителями

Полимер	$M \times 10^{-3}$	Растворитель*	$T, ^\circ\text{C}$	$p, \text{МПа}$	Концентрация полимера, %	Литература
Полиэтилен	420	$n\text{-Бутан}$ $0\text{--}33\%\text{CO}_2$	100–200	25–80	5	29
	121	$\text{Циклогексан}$ $35\text{--}52\%\text{CO}_2$	160–210	27–55	3–20	30
	121	$n\text{-Пентан}$ $0\text{--}40\%\text{CO}_2$	160–210	10–70	3–9	30
	121	$\text{Толуол}$ $41\text{--}55\%\text{CO}_2$	160–210	38–70	3–12	30
Полипропилен	–	$\text{CO}_2$	163–208	45–95	6.7–38	31
Полибутен-1	0.4–1.3	$\text{CO}_2$	132–146 30–33	30–90 17.9–23.4	6.7–38 0.6–1	31, 32
Полизобутилен	0.5	$\text{CO}_2$	25	20.3	0.44	32
Полибутадиен	5	$\text{CO}_2$	25	19.3	0.27	32
Поли-L-лактид	1–10	$\text{CO}_2$ $10\text{--}40\%\text{CHClF}_2$	55–65	7–20	0.001–0.05	33
Поли-DL-лактид	0.9	$\text{CO}_2$	55	20	<0.5	34
Полигликолид	1–2.1	$\text{CO}_2$ $0\text{--}1\% \text{ацетона}$	45–65	15–30	0.01–0.37	34
Полиэтиленгликоль	0.4–0.6	$\text{CO}_2$	40	20	0.25–1.25	35
Полигексафтпропиленоксид	13.6	$\text{CO}_2$	22	6–15	1–10	36
Полиамид-6	–	$\text{CO}_2$	233–241	40–50	13.8–16.5	31
Полидиметилсилоксан	135	$\text{CO}_2$	25, 52	19.3	0.3, 1	32
Полистирол	0.4–1.1	$\text{CO}_2$	40	25	0.01–1	37

\* В числителе – первый компонент смеси, в знаменателе – второй.

чале 80-х годов с использованием уравнения состояния для  $\text{CO}_2$ , показали, что по значению  $\delta$   $\text{CO}_2$  близок нормальным алканам [25]. Однако по данным Heller и др. [26], величина  $\delta$  для  $\text{CO}_2$  до  $T \leq 200^\circ\text{C}$  даже ниже, чем у  $n$ -алканов. Johnston с сотрудниками [27] подтвердили, что параметр растворимости не является оптимальной характеристикой, позволяющей прогнозировать растворяющую способность сильно сжимающихся жидкостей. На их взгляд корректнее оперировать удельной поляризумостью (поляризуемость/объем). В соответствии с таким подходом сверхкритический  $\text{CO}_2$  – очень слабый растворитель, что адекватнее соотносится с экспериментальными результатами.

Большинство данных по растворимости полимеров в сверхкритических средах относится к  $\text{CO}_2$  [28]. Как видно из табл. 4 [28], некоторые полимеры, например ПЭ с  $M = (1\text{--}420) \times 10^3$ , лишь частично растворимы в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ . Слабо полярные полимеры, например, ПС с ММ до  $10^5$  частично растворяются в  $\text{CO}_2$ , однако в еще более жестких условиях (по температуре и давлению), чем в алифатических углеводородах. Первыми действительно  $\text{CO}_2$ -фильными полимерами, как было установлено DeSimone с сотрудниками [38], являются полифторакрилаты. Интересно, что блок-сополимеры таких полимеров с  $\text{CO}_2$ -фобными полимерами в  $\text{CO}_2$  как растворимы, так и способны к мицеллообразованию [37].

Частично растворяются в жидком CO<sub>2</sub> полиперфторпропиленоксид [5, 39–43] и низкомолекулярные полидиметилсилоксаны [44]. Пока такое влияние фтора и кремния на растворимость полимеров в CO<sub>2</sub> не находит адекватного объяснения. Известно, что по параметру  $\delta$  CO<sub>2</sub>, фторалканы и силиконы близки между собой. С другой стороны, McHugh предположил недавно, что фторирование полимеров может значительно повышать CO<sub>2</sub>-фильтральность за счет образования диполя [45]. При этом фторированные полимеры имеют разную растворимость в CO<sub>2</sub> [46–49].

К числу полимеров, растворимых в сверхкритическом и жидким CO<sub>2</sub>, относятся сложные алифатические полиэфиры с ММ до 10<sup>4</sup> и полиамид-6 [13, 31]. Последний растворяется в сверхкритическом CO<sub>2</sub> только при высоких температуре и давлении. Таким образом, лишь немногие полимеры демонстрируют хорошую растворимость в сверхкритических средах при умеренных температурах и давлениях, причем растворимость существенно улучшается при давлении выше 50 МПа [28]. Необходимо отметить, что систематические исследования в этой области практически отсутствуют [39–43].

Оценивая проницаемость фторсодержащих полимерных мембран, исходят из того, что взаимодействия C–F и CO<sub>2</sub> слабы и не препятствуют проникновению CO<sub>2</sub> через полимерную мембрану [15].

Исследование данной проблемы методом компьютерного моделирования по взаимодействию CO<sub>2</sub> со связями C–C и C–F также не дало однозначного ответа на вопрос о причинах улучшенной растворимости фторполимеров в CO<sub>2</sub> [50]. Так, Yee с сотрудниками показали, что взаимодействие CO<sub>2</sub> с этаном сильнее, чем с перфторэтаном [51]. Напротив, Сесе и др., изучавшие причину лучшей растворимости в сверхкритическом CO<sub>2</sub> фторуглеводородов по сравнению с углеводородами, пришли к прямо противоположным результатам [52].

Для оценки специфических взаимодействий CO<sub>2</sub> как слабой кислоты Льюиса ( $\delta^-$ O=C $\delta^+$ =O $\delta^-$ ) с содержащимися в полимерах группами C=O, C=S, NH<sub>2</sub> предложен метод ИК-спектроскопии. По сдвигу полосы деформационных колебаний группы C=O (623 см<sup>-1</sup>) можно прогнозировать растворимость CO<sub>2</sub> в полимерах, а в отдельных случаях

также растворимость полимеров в жидком и сверхкритическом CO<sub>2</sub> [53]. Энергия такого взаимодействия  $\Delta H_{CO_2-O-C}$  составляет ~4.19 кДж/моль и по порядку величины близка к ван-дер-ваальсовым взаимодействиям Лондонского типа [54].

По Beckman [55], CO<sub>2</sub>-фильтральным может быть полимер, характеризующийся высокой гибкостью цепи (низкой  $T_g$ ), низкой плотностью энергии когезии и представляющий собой основание Льюиса, что обеспечивает специфические взаимодействия между полимером и CO<sub>2</sub>. Справедливость таких представлений была подтверждена на примере синтеза тройного блок-сополимера с центральным блоком ПЭО (степень полимеризации 7) и концевыми полипропиленкарбонатными блоками (степень полимеризации 25).

Так как CO<sub>2</sub> – растворитель с низкой диэлектрической проницаемостью и низкой плотностью энергии когезии, он способен растворять полимеры, имеющие подобные характеристики. Для сополимеров этилена с акрилатами McHugh было определено, что повышение содержания звеньев последнего приводит к улучшению растворимости. Здесь может играть роль льюисовское взаимодействие. Для *n*-алкилакрилатов с увеличением длины алкильного радикала растворимость улучшается, по-видимому, из-за роста свободного объема (и тем самым энтропии смешения). Johnston недавно сообщил [56], что полимеры с низким поверхностным натяжением на границе раздела фаз (и, следовательно, низкой плотностью энергии когезии) хорошо растворяются в диоксиде углерода. Таким образом, ясно, что фазовое поведение полимеров в CO<sub>2</sub> связано с его низкой плотностью энергии когезии и льюисовской кислотностью.

Так, Beckman определил, что ПБ более CO<sub>2</sub>-фильтральный, чем другие виниловые полимеры, характеризующиеся существенно более высокой плотностью энергии когезии [9]. Вместе с тем ПВА и ППО, имеющие более высокие значения плотности энергии когезии, демонстрируют лучшую растворимость в CO<sub>2</sub>, видимо, благодаря присутствию в них льюисовских основных групп. На фазовое поведение определенную роль оказывает также топология макромолекул: показано, что разветвленность боковых цепей также ведет к улучшению растворимости [57]. Наконец, McHugh нашел, что

Таблица 5. Полимеры, получаемые полимеризацией в сверхкритическом CO<sub>2</sub>

Полимер	Условия полимеризации			$M_w$ ( $\eta_{ln}$ , дЛ/г)*	Литера- тура
	T, °C	p, МПа	время, ч		
Поли(1,1-дигидроперфтороктилакрилат)	59.4	21.2	48	—	38
ПММА**	65	34.5	4	$1.5\text{--}2.3 \times 10^5$	62, 63
Полибутилакрилат	40–120	100	—	—	64
Сополимер 1,1-дигидроперфтороктилакрилата и бутилакрилата	59.4	34.8	48	(0.45)	65
Сополимер 1,1-дигидроперфтороктилакрилата и MMA	59.4	34.8	48	(0.45)	65
Политетрафторэтилен	—	—	—	$0.57\text{--}0.65 \times 10^3$	66
Сополимер тетрафторэтилена и гексафтторпропилена	35	13.5	—	$>10^6$	67
Полифенилацетилен	48	13.2	1	$42 \times 10^3$	68
Полистирол	125	24.5–28	—	$3 \times 10^3$	69, 70
	65	20.7	4	$3.8\text{--}23.4 \times 10^3$	71, 72
Полифторвиниловый эфир	40	35.3	—	$4.5 \times 10^3$	61
Сополимер этилвинилбензола с дивинилбензолом	65	31 ± 1.5	—	—	73
Поливинилацетат	65	15–36	—	$49 \times 10^3$	74
Полизобутилен	32.5	14	—	$2 \times 10^3$	75
Полиакриловая кислота	—	—	—	$1.5 \times 10^5$	76
Полипропиленкарбонат	70	11	6	$1.5\text{--}2.5 \times 10^5$	77

\* Измерена в фреоне-113 при 30°C.

\*\* Стабилизатор ПДМС.

топология может играть очень большую роль в определении фазового поведения полимеров в CO<sub>2</sub>. Так, ПВА намного лучше растворим в такой среде, чем изомерный ему полиметилакрилат [58]. Введение льюисовских основных групп в боковую цепь ПДМС существенно повышает растворимость этого полимера в CO<sub>2</sub> [59].

### СВЕРХКРИТИЧЕСКИЙ ДИОКСИД УГЛЕРОДА В СИНТЕЗЕ ПОЛИМЕРОВ

Синтез полимеров в сверхкритическом CO<sub>2</sub> – направление, активно развиваемое в последние 10 лет. В абсолютном большинстве исследования связаны с полимеризацией [1–3]. К числу несомненных преимуществ, присущих полимеризации в сверхкритическом CO<sub>2</sub>, относятся отсутствие реакций обрыва и передачи цепи на растворитель и существенная пластификация образующихся полимеров [4]. Немаловажно также, что многие мономеры растворимы в такой среде, а растворимость полимеров в ней значительно повышается при  $p > 50$  МПа, при этом отпадает необходимость

в последующей очистке полимеров от растворителя. В сверхкритическом CO<sub>2</sub> проводят радикальную [1, 2], катионную полимеризацию с раскрытием цикла [60, 61], ионно-координационную полимеризацию с катализом металлоорганическими соединениями переходных металлов [1]. С целью повышения ММ полимеров в радикальной полимеризации использовали специально синтезированные ПАВ [1]. В табл. 5 представлены полимеры, полученные полимеризацией в сверхкритическом CO<sub>2</sub>, и условия их образования.

В отличие от полимеризации поликонденсация в сверхкритическом CO<sub>2</sub> изучена весьма слабо, что обусловлено как большой сложностью поликонденсационных процессов по сравнению с полимеризационными, так и плохой растворимостью в такой среде конденсационных мономеров, многие из которых представляют собой высокоплавкие кристаллические вещества. Для получения высокомолекулярных полимеров равновесной поликонденсацией необходимо также тщательное удаление из реакционной системы

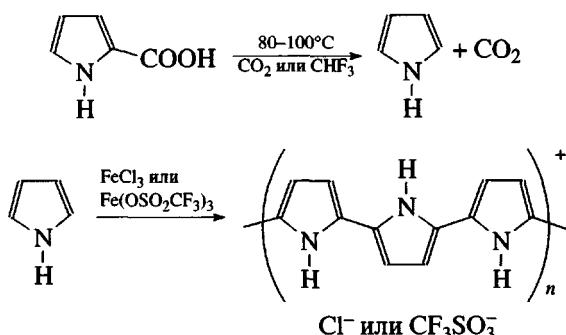
образующихся низкомолекулярных продуктов: воды,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$  и других, что сопряжено с созданием проточной системы и лимитируется растворимостью указанных веществ в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ .

Несмотря на отмеченные трудности, сверхкритический  $\text{CO}_2$  в настоящее время успешно используют в синтезе многих конденсационных полимеров [11, 12, 78–88], таких как простые и сложные полиэфиры, полипиррол, ПК, ПА и полиимиды.

Сверхкритическая технология применена в синтезе поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида окислительной дегидрополиконденсацией [87]. Кислород в условиях реакции ( $25\text{--}40^\circ\text{C}$ ,  $34.5\text{ MPa}$ ) полностью смешивается с  $\text{CO}_2$ . Образующийся полимер при поликонденсации выпадает из  $\text{CO}_2$  в осадок. В качестве катализатора используют комплексы солей одновалентной меди ( $\text{CuBr}$ ) с аминами. Были апробированы как низкомолекулярные амины – пиридин и 2-( $N,N$ -диметиламиноэтил)акрилат, так и  $\text{CO}_2$ -растворимые полимерные амины – сополимеры поли-1,1-дигидроперфтороктилакрилата с  $N$ -винилпиридином и 2-( $N,N$ -диметиламиноэтил)акрилатом. Отмечено, что полимерные амины образуют устойчивый латекс, однако это не влечет за собой увеличения выхода и(или) ММ полимера. Выход поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида возрастает в присутствии в качестве поверхностно-активного вещества статистического сополимера 1,1-дигидроперфтороктилакрилата и стирола. Еще более высокий выход (до 86 мас. %), а также высокую ММ полимера ( $\leq 1.7 \times 10^4$ ) обеспечил соответствующий блок-сополимер. Таким образом, введение специальных, эффективных в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  поверхностно-активных веществ при поликонденсации, как и при полимеризации, обеспечивает образование полимеров с высокими выходами и ММ.

Другим примером использования  $\text{CO}_2$ -технологий в окислительной дегидрополиконденсации является синтез полипиррола. Впервые попытку замены в синтезе полипиррола органической среды на сверхкритический  $\text{CO}_2$  предприняли Kerton с сотрудниками [86]. В качестве исходного мономера был выбран 2-карбоксипиррол, декарбокси-

лирование которого при  $80\text{--}100^\circ\text{C}$  дает пиррол, полимеризующийся в момент своего образования.



В отличие от 2-карбоксипиррола и  $\text{FeCl}_3$  (катализатор полимеризации), плохо растворимых в  $\text{CO}_2$ , пиррол и  $\text{Fe}(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)_3$ , напротив, отличаются высокой растворимостью в такой среде. Это предопределяет более высокий выход полимера в присутствии  $\text{Fe}(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)_3$  (87%), чем под влиянием  $\text{FeCl}_3$  (50–60%). При реакции в среде сверхкритического  $\text{CO}_2$  с ростом давления  $\text{CO}_2$  увеличивается выход полимера, что свидетельствует об отсутствии негативного влияния сверхкритического  $\text{CO}_2$  на декарбоксирование. Полимер, полученный в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ , имеет фибриллярную структуру (диаметр фибрилл 100–200 нм, длина несколько микрон), а не глобуллярную, характерную для полипиррола, синтезированного в воде и в органическом растворителе.

Такие недостатки полипиррола, как плохая растворимость и хрупкость, существенно осложняющие его практическое применение, преодолеваются получением смесей или композитов на его основе, используя при этом пластифицирующее действие и хорошие транспортные свойства сверхкритического  $\text{CO}_2$ . Так, пенополиуретан, предварительно пропитанный трифлатом железа в растворе сверхкритического  $\text{CO}_2$  при  $45^\circ\text{C}/24.1\text{ MPa}$  [87], выдерживают в парах пиррола, который полимеризуется на его поверхности. При этом проводимость линейно возрастает со временем набухания и достигает за сутки  $3 \times 10^{-2}\text{ См/см}$ . Содержание полипиррола составляет 3 мас. % от пенополиуретана. По эффективности сверхкритический  $\text{CO}_2$  уступает в этом отношении метанолу, что, по-видимому, обусловлено худшей растворимостью указанных солей в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ .

Аналогичную технологию использовали при полимеризации пиррола в порах микропористого ПЭ, пропитанного окислителем-допантом –  $\text{FeCl}_3$  [89]. В виде раствора в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  удается вводить пиррол в самые мелкие поры – капилляры. По проводимости полученный материал пока также уступает полипирролу, синтезированному полимеризацией мономера из газовой фазы [90, 91].

Основываясь на улучшенной растворимости полимеров, содержащих фторированные фрагменты (см. выше), Вескман получил в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  сложные полиэфиры поликонденсацией дивиниладипината и фторированных алифатических диолов [92].

Синтез ПЭТФ в расплаве по сверхкритической технологии осуществлен группой DeSimone [81, 83] нагреванием бис-(оксиэтил)терефталата в присутствии  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  при 250–280°C в проточном режиме ( $\text{CO}_2$ , 2–10 мл/мин) при 20.7 МПа. Учитывая, что растворимость этиленгликоля в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  составляет 2–3 мас. %, можно было надеяться на его эффективное удаление при реакции и образование высокомолекулярного ПЭТФ. Однако полученный полимер характеризуется весьма невысокой  $M = (3–6) \times 10^3$ , что существенно ниже, чем у полимера, синтезированного обычным способом ( $M = 20 \times 10^3$ ).

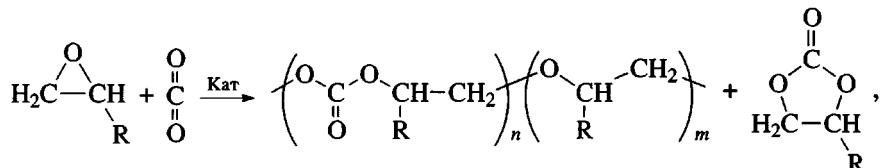
Известно, что ПК получают межфазной поликонденсацией бисфенолов и фосгена или полипреэтерификацией дифенилкарбоната и бисфенолов в расплаве [79–82]. Синтез ПК с использованием сверхкритических технологий описан практически одновременно Odell [79] и DeSimone [81, 82]. Сверхкритический  $\text{CO}_2$ , растворяя выделяющийся фенол (~12 мас. % при 27.2 МПа и 100°C) [93], способствует его удалению из сферы реакции в проточных условиях [94] и пластифицирует образующийся ПК [95], облегчая его по-

следующую переработку [79]. Odell [80] показал, что в отличие от традиционной поликонденсации в расплаве скорость реакции в  $\text{CO}_2$  не зависит от типа катализатора, возрастая с увеличением пропущенного через реактор диоксида углерода. С повышением температуры в обычных технологиях понижается вязкость расплава полимера, в сверхкритическом процессе достигается улучшение экстракции фенола. Поликонденсацией при 180–250°C/20.7–24.1 МПа получен полимер с  $M = (2.2 \times 10^3)–(1.1 \times 10^4)$ .

DeSimone получил ПК реакцией бисфенола А и дифенилкарбоната в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  в проточном режиме в присутствии тетрафенилfosfonий тетрафенилбората как катализатора [81, 82]. Отмечено, что несмотря на растворимость дифенилкарбоната в  $\text{CO}_2$  и связанную с этим опасность его уноса в проточных условиях, он используется в поликонденсации лишь в небольшом избытке, так как уже с образованием димера указанный процесс перестает играть сколько-нибудь существенную роль. Реакцию проводят при давлении  $\text{CO}_2$ , равном 29.6 МПа, с постепенным повышением температуры от 160 до 270°C и получают ПК с  $M = 1.3 \times 10^4$ . Возможно, что более высокие молекулярные массы ПК, образующихся в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ , по сравнению с синтезированным в аналогичных условиях ПЭТФ обусловлены лучшей растворимостью (и лучшим удалением) в  $\text{CO}_2$  фенола по сравнению с этиленгликолем.

Сверхкритический  $\text{CO}_2$  использовали также для модификации структуры ПК, их кристаллизации в тонких пленках [81].

В синтезе полиалкиленкарбонатов полиприсоединением  $\text{CO}_2$  и оксиранов сверхкритический  $\text{CO}_2$  выполняет две функции, а именно, одного из мономеров и реакционной среды [95, 96]:



где  $n > m$ .

Реакция протекает в присутствии в качестве катализаторов карбоксилатов переходных ме-

таллов, например глутарата цинка [95, 97], по ионно-координационному механизму [98–100]. Полученный таким способом полиалкиленкарбонат характеризуется определенной разнозвенонос-

тью, имея в своем составе 0.1–10% блоков простых полиэфиров; отмечено также образование побочного продукта – алкиленкарбоната (1–10%) [101, 102].

Оценена [22] возможность синтеза полиарилатов акцепторно-катализитической полимерификацией в среде сверхкритического  $\text{CO}_2$ . Показано, что из ряда апробированных исходных веществ и полиарилатов лишь терефталоилхлорид и 2,2-бис-(3-хлор-4-оксифенил)гексафторметан частично (на 30–50%) растворимы в такой среде. Поликонденсацией при 30–100°C и давлении  $\text{CO}_2$  12 МПа синтезированы полимеры на основе растворимых и нерастворимых реагентов, при этом с первыми получены более высокомолекулярные полимеры.

Алифатический полиамид в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  был впервые синтезирован DeSimone с сотрудниками [81, 82]. Поскольку первичные алифатические амины с  $\text{CO}_2$  образуют карбаматы, в реакции использовали соли найлонового типа. Высокомолекулярный полиамид-6,6 ( $M = 2.45 \times 10^4$ ) получен нагреванием соли гексаметилендиамина и адипиновой кислоты (соль АГ) сначала при 220°C, а на завершающем этапе при 280°C и давлении  $\text{CO}_2$  20.7 МПа.

Отмечено существенное уменьшение  $T_{\text{пл}}$  соли АГ в  $\text{CO}_2$  (от 190 до 150°C) [81]. Таким образом, сверхкритический  $\text{CO}_2$  играет в синтезе полиамидов в проточном режиме роль реакционной среды, пластификатора и растворителя образующейся воды.

Успешным оказалось получение в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  таких конденсационных полимеров, как полииимиды [10, 11]. Синтез полииимидов в указанной среде представляется интересным в силу ряда обстоятельств. Во-первых, известно, что карбоновые кислоты являются эффективными катализаторами реакции диангидридов тетракарбоновых кислот и диаминов. Поскольку  $\text{CO}_2$  образует угольную кислоту, можно было полагать, что в синтезе полииимидов он может участвовать не только как реакционная среда, но и как катализатор. Во-вторых, применение полииимидов связано главным образом с микроэлектроникой, где даже ничтожные примеси металлов и других веществ резко ухудшают различные, и что особенно важно, электрические параметры изделий.

Синтез полииимидов в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  должен приводить к полимерам очень высокой степени чистоты, трудно достижимой при использовании обычных органических сред [103].

Высказанные предположения о катализе образования полииимидов в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  нашли подтверждение при исследовании поликлоконденсации диангидридов тетракарбоновых кислот с диаминами в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  в интервале 130–180°C и давлении 32.5 МПа. Сравнение результатов для обычного и высокочистого  $\text{CO}_2$  (содержание  $\text{H}_2\text{O}$  0.3 и 0.001 об. % соответственно) показало, что скорость реакции и ММ полииамида в первом случае существенно выше, чем во втором [10]. С другой стороны, при добавлении различных количеств воды (от 0.6 до 0.001 моля  $\text{H}_2\text{O}$  на 1 моль мономера) в высокочистый  $\text{CO}_2$  наблюдалась экстремальная зависимость ММ полииамида от содержания воды в реакционной системе [12].

Было установлено также, что лишь очень немногие из мономеров и полииимидов на их основе, в том числе и фторсодержащие, растворимы в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ , что предопределяет преимущественно гетерогенный характер процесса, не создавая, однако, существенных затруднений его успешному развитию [12, 104]. Возможно, это обусловлено понижением температуры плавления некоторых из мономеров в данной среде, обнаруженным при синтезе полииамидов (см. выше), и как следствие образованием полимеров в расплаве, а не твердофазно [11]. Так, при давлении  $\text{CO}_2$ , равном 32.5 МПа, диангидрид А плавится при 135°C, что на 51°C ниже его температуры плавления в обычных условиях.

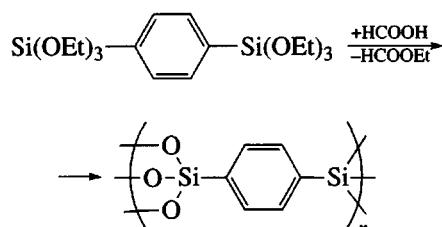
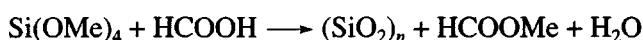
С целью повышения однородности реакционной системы в синтезе ПИ в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  были также апробированы ионные жидкости на основе алкилимидафолов с анионами  $\text{BF}_4^-$  и  $\text{PF}_6^-$ , катализирующие образование ПИ в обычных условиях, при атмосферном давлении. Установлено, что такие ионные жидкости не растворяются в  $\text{CO}_2$ , тогда как  $\text{CO}_2$  хорошо растворяется в них [20, 105]. По-видимому, именно этим обусловлено наблюдаемое отсутствие влияния ионных жидкостей на ММ полииамидов [104].

Показано, что повышению ММ полиимидов способствует поликонденсация в проточных условиях, что, возможно, связано с эффективным удалением выделяющейся при реакции воды и сдвигом поликонденсационного равновесия в сторону образования полимера [10].

В сверхкритическом  $\text{CO}_2$  получены полиимиды различного химического строения [11, 12]. По строению (степени имидизации) они идентичны соответствующим полимерам, синтезированным известными методами. Некоторые из них имеют весьма высокие ММ. Например,  $M_w$  полиимida на основе 9,9-бис-(4'-аминофенил)флуорена и диангидрида бис-(3,4-дикарбоксифенокси)дифенилпропана-2,2 равна  $28.5 \times 10^3$ . Несомненный интерес представляет синтез в такой среде полиимидов на основе силоксанодержащих мономеров вследствие хорошей растворимости полисилоксанов в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ . Нами исследуется реакция диангидридов тетракарбоновых кислот и силоксанодержащих диаминов с различной длиной силоксанового блока. Предварительные результаты свидетельствуют о том, что полиимиды высокой ММ ( $M_w = 460 \times 10^3$ ) образуются при  $130^\circ\text{C}$ , давлении  $\text{CO}_2$  32.5 МПа [104]. При этом различные алифатические диамины по основности, очевидно, близкие использованным силоксанодержащим диаминам, образуют лишь низкомолекулярные полимеры, по-видимому, из-за побочной реакции образования карбаматов (см. выше).

Отметим также использование сверхкритического процесса для формирования аморфных пористых силикагелей и силесквиоксановых гелей. Обычно их получают гидролизом алcoxисиланов и 1,4-бис-(триэтоксисилил)бензола с последующей поликонденсацией в воде с добавлением спиртов для улучшения растворимости неполярных мономеров. При сушке на воздухе из-за сильного поверхностного натяжения в капиллярах гели дают усадку и растрескиваются, что ограничивает их практическое использование. В связи с этим перспективной представляется сушка с применением сверхкритических сред, где капиллярные силы очень слабы, что позволяет в значительной мере избежать усадочных явлений [106, 107]. Проблемы, обусловленные плохой смешиваемостью воды и  $\text{CO}_2$  (см. выше), удалось преодолеть исключением воды из технологического

процесса [108]. Реакцией алcoxисиланов с безводной муравьиной кислотой в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  получают силанолы, гомоконденсация которых при  $35\text{--}40^\circ\text{C}/41$  МПа сопровождается образованием трехмерного полисилоксанового геля:



Время гелеобразования не превышает 12 ч, после чего за 12–18 ч давление постепенно сбрасывают, получая практически с количественным выходом непрозрачный силикагель белого цвета. По свойствам он идентичен гелю, приготовленному обычным способом. Из-за пониженной реакционной способности тетраэтоксисилана из него гель получить не удается. По результатам электронной микроскопии силикагели – высокопористые, связанные между собой частицы диаметром 100–200 нм. Согласно данным сканирующей и просвечивающей электронной спектроскопии и азотной порометрии, 1,4-бис-(триэтоксисилил)бензол в  $\text{CO}_2$  образует гели со средним размером пор 20–500 Å и удельной поверхностью 260–300 м<sup>2</sup>/г [109].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

$\text{CO}_2$  является привлекательной альтернативой традиционным растворителям, используемым в синтезе полимеров, прежде всего с точки зрения экологической безопасности. Отсутствие растворителей на различных технологических стадиях производства полимеров (синтез, выделение, очистка, сушка) в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  может существенно упростить соответствующие промышленные процессы. Высокая чистота получаемых таким способом полимеров – очень важный фактор, определяющий возможность их применения в микроэлектронике, медицине, пищевой, фармацевтической промышленности и т.д. Существенное изменение растворяющей способности сверхкритического  $\text{CO}_2$  при варьировании его давления позволяет сделать такие технологии более

гибкими, что весьма важно, например, в синтезе сополимеров заданного состава и микроструктуры. С учетом доступности и низкой токсичности CO<sub>2</sub> перспективны процессы, где CO<sub>2</sub> выступает также в качестве мономера. Несомненный интерес для промышленного применения и разработки новых экологически безопасных процессов представляет способность CO<sub>2</sub> выступать в полимерных синтезах в качестве одновременно растворителя и катализатора. Наблюдаемая в ряде случаев растворимость CO<sub>2</sub> в кристаллических высокоплавких мономерах и связанная с этим заметная депрессия температуры плавления последних обеспечивают возможность понижения температуры реакции, уменьшая вероятность разложения мономеров и образующихся полимеров, для которых сверхкритический CO<sub>2</sub> часто является пластификатором со всеми вытекающими из этого последствиями [3].

Температурное влияние сверхкритического CO<sub>2</sub> на скорость реакций в принципе такое же, как и в реакциях в обычных средах, однако систематические кинетические исследования в этой области до настоящего времени отсутствуют.

Дальнейшее развитие поликонденсации в сверхкритических средах, вероятно, связано с изучением возможности повышения гомогенности реакционной среды поиском растворимых в таких средах мономеров. Перспективно также применение в сверхкритических технологиях ионных жидкостей, способных растворяться в сверхкритическом CO<sub>2</sub>. Замена токсичных высококипящих и хлорсодержащих углеводородных растворителей в производстве полимеров создаст совершенно новую экологическую ситуацию и может повлиять в будущем на определение мест размещения соответствующих химических производств.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kendall J.L., Canelas D.A., Young J.L., DeSimone J.M. // Chem. Rev. 1999. V. 99. № 2. P. 543.
2. Cooper A.I. // J. Mater. Chem. 2000. V. 10. № 2. P. 207.
3. Kazarian S.G. // J. Polym. Sci. C. 2000. V. 42. № 1. P. 78.
4. Jessop Ph.G., Leitner W. Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids. Weinheim: Wiley-VCH, 1999.
5. Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice / Ed. by McHugh M.A., Krukonis V.J. Boston: Butterworth-Heinemann, 1994.
6. Jessop P.G., Takao Ikariya, Ryoji Noyori // Chem. Rev. 1999. V. 99. № 2. P. 475.
7. Tucker S.C. // Chem. Rev. 1999. V. 99. № 2. P. 391.
8. Giddigs J.C., Myers M.N., McLaren L., Keller R.A. // Science. 1969. V. 67. P. 162.
9. Handbook of Chemistry and Physics / Ed. by Lide D.R. Boca Raton: CRC Press, 1996. Ch. 16.
10. Said-Galiyev Э.Е., Выгодский Я.С., Никитин Л.Н., Винокур Р.А., Хохлов А.Р., Потоцкая И.В., Киреев В.В., Schaumburg K. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 4. С. 634.
11. Said-Galiyev E.E., Vygodskii Ya.S., Nikitin L.N., Vinocur R.A., Gallyamov M.O., Pototskaya I.V., Kireev V.V., Khokhlov A.R., Schaumburg K. // J. Supercrit. Fluids. 2003. V. 27. № 1. P. 121.
12. Vygodskii Ya., Said-Galiyev E., Nikitin L., Vinocur R., Galliamov M., Pototskaya I., Kireev V., Khokhlov A., Schaumburg K. // Proc. 6 Int. Symp. on Supercritical Fluids. Versailles, France. 2003. P. 1357.
13. Beckman E.J. // J. Supercrit. Fluids. 2004. V. 28. № 2. P. 121.
14. Ji M., Chen X., Wai Ch.M., Fulton J.L. // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. № 11. P. 2631.
15. Macnaughton S.J., Foster N.R. // Ind. Eng. Chem. Res. 1994. V. 33. № 11. P. 2757.
16. McHugh M.A. Частное сообщение.
17. Dobelak K., Roth J.A. // Proc. Microgravity Materials Science Conference. NASA/CP-2001-210827. 2000. P. 164.
18. Blanchard L.A., Hancu D., Beckman E.J., Brennecke J.F. // Nature. 1999. V. 399. № 6731. P. 28.
19. Lu J., Liotta C.L., Eckert C.A. // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. № 19. P. 3995.
20. Kazarian S.G., Briscoe B.J., Welton T. // Chem. Commun. 2000. № 20. P. 2047.
21. Francis A.W. // J. Phys. Chem. 1954. V. 58. № 12. P. 1099.
22. Said-Galiyev Э.Е., Леонов Ю.Н., Васнев В.А., Маркова Г.Д., Винокур Р.А., Никитин Л.Н., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 1.
23. Kerdoud D., Barth D. // Proc. 6 Int. Symp. on Supercritical Fluids. Versailles, France. 2003. P. 2113.

24. Draper S.L., Montero G.A., Smith B., Beck K. // Dyes Pigments. 2000. V. 45. № 3. P. 177.
25. Allada S.R. // Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 1984. V. 23. P. 344.
26. Orr F.M., Heller J.P., Taber J.T., Card R.J. // Chemtech. 1983. P. 482.
27. McFann G.J., Howdle S.M., Johnston K.P. // AIChE J. 1994. V. 40. № 3. P. 543.
28. Shine A.D. // Handbook of Physical Properties of Polymers / Ed. by Mark J. Woodberry: Am. Inst. Phys, 1996. Ch. 18.
29. Xiong Y., Kiran E. // J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 53. № 9. P. 1179.
30. Kiran E., Zhuang W., Sen Y.L. // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V. 47. № 5. P. 895.
31. Bagert L.H., Lundberg J.L., Muzzy J.D. // Advanced Technology Applications in Garment Processing. NSF 1977. Technical Report NSF/RA-770428.
32. Heller J.P., Dange D.K. // Society of Petroleum Engineers Preprints. 1983. V. 173. P. 11789.
33. Tom J.W., Debenedetti P.G. // J. Supercrit. Fluids. 1994. V. 7. № 1. P. 9.
34. Tom J.W., Debenedetti P.G. // Biotechnol. Prog. 1991. V. 7. № 5. P. 403.
35. Daneshvar M., Gulari E. Report on the International Symposium on Supercritical Fluids. Nice, France. 1988. P. 51.
36. Hoefling T., Stofesky D., Reid M., Beckman E., Enick R.M. // J. Supercrit. Fluids. 1992. V. 5. № 4. P. 237.
37. Kumar S.K., Chhabria S.P., Reid R.C., Suter U.W. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 10. P. 2550.
38. DeSimone J.M., Guan Z., Elsbernd C.S. // Science. 1992. V. 257. P. 945.
39. Consani K.A., Smith R.D. // J. Supercrit. Fluids. 1990. V. 3. № 2. P. 51.
40. Iezzi A., Bendale P., Enick R.M., Turberg M., Brady J. // Fluid Phase. Equil. 1989. V. 52. P. 307.
41. Hoefling T.A., Enick R.M., Beckman E.J. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 19. P. 7127.
42. Hoefling T.A., Newman D.A., Enick R.M., Beckman E.J. // J. Supercrit. Fluids. 1993. V. 6. № 3. P. 165.
43. Hoefling T.A., Stofesky D., Reid M., Beckman E.J., Enick R.M. // J. Supercrit. Fluids. 1992. V. 5. № 4. P. 237.
44. Sikorski M.E., Lundberg J.L. // American Physical Society Meeting. Detroit, USA. 1983. MI.
45. McHugh M.A., Park I.-H., Reisinger J.J., Ren Y., Lodge T.P., Hillmyer M.A. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 12. P. 4653.
46. Kirby C., McHugh M.A. // Chem. Rev. 1999. V. 99. № 2. P. 565.
47. DiNoia T.P., Conway S.E., Lim J.S., McHugh M.A. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2000. V. 38. P. 2832.
48. Lora M., Lim J.S., McHugh M.A. // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. № 14. P. 2818.
49. Mertogun C.A., McHugh M.A., Tuminello W.H. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 74. № 8. P. 2039.
50. Diep Ph., Jordan K.D., Beckman E.J. // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. № 12. P. 2231.
51. Yee G.G., Fulton J.L., Smith R.D. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 15. P. 6172.
52. Cece A., Jureller S.H., Kerschner J.L., Moschner K.F. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 18. P. 7435.
53. Nelson M.R., Borkman R.F. // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. № 40. P. 7860.
54. Meredith J.C., Johnston K.P., Seminario J.M., Kazarian S.C., Eckert Ch.A. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 26. P. 10837.
55. Sarbu T., Styranec T., Beckman E.J. // Nature. 2000. V. 405. № 6783. P. 165.
56. O'Neill M.L., Cao Q., Fang M., Johnston K.P., Wilkinson S.P., Smith S.D., Kershner J.L., Jureller S.H. // Ind. Eng. Chem. Res. 1998. V. 37. № 8. P. 3067.
57. Lepilleur C., Beckman E.J. // Fluid Phas Equil. 1997. V. 134. P. 285.
58. Rundfleisch F., DiNoia T.P., McHugh M.A. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 38. P. 15581.
59. Fink R., Beckman E.J. // J. Supercrit. Fluids. 2000. V. 18. № 2. P. 101.
60. Clark M.R., DeSimone J.M. // Polym. Prepr. 1994. V. 35. P. 482.
61. Clark M.R., DeSimone J.M. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 8. P. 3002.
62. Shaffer K.A., Jones T.A., Canelas D.A., DeSimone J.M., Wilkinson S.P. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 7. P. 2704.
63. DeSimone J.M., Maury E.E., Mencenloglu Y.Z., McClain J.B., Romack T.J., Combes J.R. // Science. 1994. V. 265. P. 356.
64. Beuermann S., Buback M., Schmaltz C. // Ind. Eng. Chem. Res. 1999. V. 38. № 9. P. 3338.

65. Goel S.K., Beckman E.J. // AIChE J. 1995. V. 41. № 2. P. 357.
66. Romack T.J., Combes J.R., DeSimone J.M. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 5. P. 1724.
67. Romack T.J., DeSimone J.M. // Polym. Mater. Sci. Eng. 1996. V. 74. P. 428.
68. Hisao Hori, Six C., Leitner W. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 10. P. 3178.
69. Beuermann S., Buback M., Isemer C., Wahl A. // Macromol. Rapid Commun. 1999. V. 20. № 1. P. 26.
70. Odell P.G., Hamer G.K. // Polym. Mater. Sci. Eng. 1996. V. 74. P. 446.
71. Clark M.R., Kendall J.L., DeSimone J.M. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 20. P. 6011.
72. Canelas D.A., Betts D.E., DeSimone J.M. // Polym. Mater. Sci. Eng. 1996. V. 74. P. 400.
73. Cooper A.I., Hems W.P., Holmes A.B. // Macromol. Rapid. Commun. 1998. V. 19. № 7. P. 353.
74. Canelas D.A., Betts D.E., DeSimone J.M. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 20. P. 6794.
75. Deak G., Pernecker T., Kennedy J.P. // Macromol. Rep. A. 1995. V. 32. P. 979.
76. Romack T.J., Maury E.E., DeSimone J.M. // Macromolecules. 1995. V. 28. P. 912.
77. Рахимов Т.В., Сайд-Галиев Э.Е., Винокур Р.А., Никитин Л.Н., Хохлов А.Р., Ильин В.В., Нысенко З.Н., Сахаров А.М., Schaumburg K. // Высокомолек. соед. А. 2004. V. 46. № 3. С. 521.
78. Сайд-Галиев Э.Е., Выгодский Я.С., Никитин Л.Н., Винокур Р.А., Потоцкая И.В., Хохлов А.Р. // Тез. докл. Всерос. конф. "Современные проблемы химии высокомолекулярных соединений: высокоэффективные и экологически безопасные процессы синтеза природных и синтетических полимеров и материалов на их основе". Улан-Удэ: Изд-во Бурятского научного центра СО РАН, 2002. С. 136.
79. Odell P.G., Hamer G.K. // Polym. Prepr. 1997. V. 38. P. 470.
80. Odell P.G. Pat. 5.698.665 USA. 1967.
81. Burke A.L.C., Givens R.D., Jikei M., DeSimone J.M. // Polym. Prepr. 1997. V. 38. P. 387.
82. Givens R.D., Jikei M., DeSimone J.M. // Polym. Prepr. 1997. V. 38. P. 468.
83. Burke A.L.C., Maier G., DeSimone J.M. // Polym. Mat. Sci. Eng. 1996. V. 74. P. 248.
84. Beckman E., Porter E.S. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1987. V. 25. P. 1511.
85. Сайд-Галиев Э.Е., Выгодский Я.С., Никитин Л.Н., Винокур Р.А., Галлямов М.О., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 8. С. 1434.
86. Kerton F.M., Lawless G.A., Armes S.P. // J. Mater. Chem. 1997. V. 7. № 10. P. 1965.
87. Fu Y., Palo D.R., Erkei S., Weiss R.A. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 24. P. 7611.
88. Kapellen K.K., Mistele S.D., DeSimone J.M. // Polym. Mater. Sci. Eng. 1996. V. 74. P. 256.
89. Ельяшевич Г.К., Розова Е.Ю., Карпов Е.А. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 10. С. 723.
90. Tishchenko G.A., Dybal J., Stejskal J., Kudela V., Bleha M., Rosova E.Yu., Elyashevich G.K. // J. Membr. Sci. 2000. V. 196. P. 279.
91. Никитин Л.Н., Ельяшевич Г.К., Розова Е.Ю., Сайд-Галиев Э.Е., Галлямов М.О., Винокур Р.А., Николаев А.Ю., Хохлов А.Р., Schaumburg K. // Тез. докл. III Всерос. конф. "Полимеры 2004". М: МГУ, 2004. С. 133.
92. Mesiano A.J., Enick R.M., Beckman E.J., Russel A.J. // Fluid Phase Equilibria. 2001. V. 178. P. 169.
93. Sundararajan P.R. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 5. P. 2149.
94. Hedric J.L., Mulkahey L.J., Taylor L.T. // Am. Chem. Soc., Symp. Ser. 1992. V. 488. P. 206.
95. Ree M., Bae J.Y., Jung J.H., Shin T.J., Hwang Y.-T., Chang T. // Polym. Eng Sci. 2000. V. 40. № 7. P. 1542.
96. Darenbourg D.J., Stafford N.W., Katsurao T. // J. Mol. Catal., Chem. 1995. V. 104. № 1. P. L1.
97. Ree M., Bae J.Y., Jung J.H., Shin T.J. // Korea Polym. J. 1999. V. 7. P. 333.
98. Rokicki G., Kuran W., Kielkiewicz J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1987. V. 25. № 1. P. 343.
99. Soga K., Uenishi K., Ikeda S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1979. V. 17. № 2. P. 415.
100. Kuran W., Pasynkiewicz S., Skupinska J. // Makromol. Chem. 1977. B. 178. № 8. S. 2149.
101. Kim J.-S., Ree M., Shin T.J., Han O.H., Cho S.J., Hwang Y.T., Bae J.Y., Lee J.M., Ryoo R., Kim H. // J. Catalysis. 2003. V. 218. P. 209.
102. Kim J.-S., Ree M., Lee S.W., Oh W., Baek S., Lee B., Shin T.J., Kim K.J., Kim B., Lüning J. // J. Catal. 2003. V. 218. P. 386.

103. *Vygodskii Ya.* // 6 Eur. Techn. Symp. on Polyimides and High Performance Functional Polymers. Montpellier, France, 2002. P. 71.
104. *Потоцкая И.В., Саид-Галиев Э.Е., Выгодский Я.С., Киреев В.В.* // Тез. докл. III Всерос. конф. "Полимеры 2004". М.: МГУ, 2004. С. 126.
105. *Liu F., Abrams M.B., Baker R.T., William T.* // Chem. Commun. 2001. № 5. P. 433.
106. *Fricke J.* // Springer. Proc. Phys. 1986. V. 6. P. 2.
107. *Hrubesh L.W.* // Chem. Ind. 1990. P. 824.
108. *Sharp K.G.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 1994. V. 2. P. 35.
109. *Loy D.A., Shea K.J., Russick E.M.* // Proc. Symp. Mater. Res. Soc. 1992. V. 271. P. 699.

## Supercritical Carbon Dioxide and Polymers

**E. E. Said-Galiyev, I. V. Pototskaya, and Ya. S. Vygodskii**

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia*

**Abstract**—The definition of supercritical fluids is given, the main representatives of these substances, primarily supercritical carbon dioxide, are listed, and their physical and chemical properties, advantages, and drawbacks are considered. The use of supercritical CO<sub>2</sub> as a reaction medium, monomer, and catalyst for the synthesis of mostly polycondensation polymers is analyzed.