

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2004, том 46, № 3, с. 521–526

УДК 541.64:546.246-31:547.422

ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНОКСИДА И ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

© 2004 г. Т. В. Рахимов*, Э. Е. Саид-Галиев*, Р. А. Винокур*, Л. Н. Никитин*, А. Р. Хохлов*, В. В. Ильин**, З. Н. Нысенко**, А. М. Сахаров**, К. Schaumburg***

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

**Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 47

***Roskilde University, Institute 1, Life Science & Chemistry
P.O. Box 260, DK 4000 Roskilde, Denmark

Поступила в редакцию 16.07.2003 г.
Принята в печать 02.10.2003 г.

Проведено исследование активности адипината цинка в качестве катализатора сополимеризации пропиленоксида и CO_2 . Показано, что с увеличением концентрации CO_2 происходит понижение скорости сополимеризации и повышение полидисперсности полимера. Получены кинетические данные сополимеризации, а также зависимости изменения давления в реакционной системе от времени при различных температурах.

ВВЕДЕНИЕ

Полипропиленкарбонат благодаря комплексу ценных свойств может найти применение во многих областях промышленности. Уже сейчас его применяют в электротехнике, производстве керамики, получении адгезивов и т. д. Полиэтиленкарбонат, полипропиленкарбонат, а также их сополимеры обладают хорошими механическими [1, 2], пленкообразующими и селективными барьерными свойствами по отношению к кислороду, что открывает перспективы для их использования в качестве упаковочных материалов в пищевой и медицинской промышленности вместо экологически небезопасных материалов на основе ПВХ и ПВДХ, применяемых в настоящее время. Все полиалкиленкарбонаты сгорают без зольного остатка до H_2O и CO_2 . При пиролизе с количественным выходом образуется пропиленкарбонат. Полиэтиленкарбонат и полипропиленкарбонат способны биodeградировать под действием некоторых видов грибов, ферментов и микроорганизмов [3–5].

Следует также отметить, что значительный интерес с точки зрения технологии производства полимеров представляет отказ от использования органических растворителей в качестве среды для проведения процесса. Применение CO_2 в качестве растворителя улучшает экологическую обстановку и значительно удешевляет производство полимеров за счет отсутствия необходимости очистки полимера от органических растворителей и их регенерации. Тем не менее практически все научные исследования были сосредоточены на изучении сополимеризации алкиленоксидов и CO_2 в среде органических растворителей [6] и лишь с недавнего времени начали изучать CO_2 в качестве растворителя и сомономера [1, 3, 7–10].

При используемых в настоящей работе давлениях и температурах синтеза полипропиленкарбоната CO_2 находится в сверхкритическом состоянии. Кинетическая энергия молекул сверхкритического флюида настолько велика, что даже при весьма высокой плотности не происходит конденсация вещества. В результате практически исчезает поверхностное натяжение, ускоряются про-

E-mail: thor@ineos.ac.ru (Рахимов Тимур Владимирович).

цессы диффузии и повышается растворяющая способность [11]. Кроме того, свойства сверхкритического растворителя можно плавно регулировать в широких пределах путем изменения температуры и давления.

Мы провели исследование сополимеризации пропиленоксида и CO_2 в сверхкритических условиях с использованием адипината цинка в качестве катализатора [4, 12]. Выбор адипината цинка в качестве катализатора обусловлен как его сравнительно высокой активностью, так и достаточно низкой стоимостью. Несмотря на то, что более активным катализатором для получения полиалкиленкарбонатов является глутарат цинка [12], его промышленное применение, вероятно, менее перспективно вследствие более высокой стоимости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы

Диоксид углерода соответствовал ГОСТ 8050-85, имел степень чистоты 99.998 об. % (Открытое акционерное общество Балашихинского кислородного завода, Балашиха). Дополнительной осушке и очистке его не подвергали. Объемная доля влаги не более 5×10^{-6} об. %.

Пропиленоксид ("Aldrich") кипятили над CaH_2 до прекращения газовой выделения и перегоняли.

Адипинат цинка синтезировали по известной методике [13] и сушили 40 ч при 130°C (266 Па); ИК-спектр ("Specord IR-75" – 1540 см^{-1} ($\text{Zn} \rightarrow \text{O}=\text{C}$), 1585 см^{-1} (концевые кислотные группы)) совпадает с приведенным ранее [14]. Адипинат цинка хранили в вакуумном эксикаторе над пятиокисью фосфора.

Оборудование

Для синтеза использовали реактор объемом 10 см^3 из нержавеющей стали, снабженный нагревателем с программируемым регулятором температуры. Перемешивание в реакторе осуществляли магнитной мешалкой. Давление создава-

ли с помощью генератора давления ("High Pressure Equipment Company", USA). Ряд экспериментов проводили с использованием датчика давления, сообщаемого с реактором посредством стального капилляра, что позволяло следить за изменением давления в процессе сополимеризации.

Количество пропиленкарбоната в реакционной смеси определяли методом ИК-спектроскопии.

Для анализа состава реакционной смеси использовали ЯМР-спектрометр "Bruker" (200 МГц).

Молекулярно-массовые характеристики определяли методом ГПХ на приборе фирмы "Gilson": колонки AM-Gel 500A + 2 Linear ($300 \times 7 \text{ мм}$), скорость элюента (хлороформ) 1 мл/мин.

Синтез полипропиленкарбоната

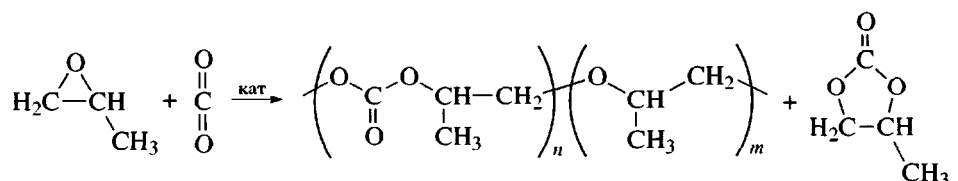
Обычная схема проведения реакции (если специально не оговорена иная) включает загрузку навески катализатора и пропиленоксида, герметизацию реактора, повышение давления до $\sim 5 \text{ МПа}$, нагревание до необходимой температуры (в результате давление несколько возрастает) и создание рабочего давления для проведения сополимеризации.

После окончания реакции проводили постепенную (в течение 1 ч) декомпрессию реактора. Реакционную смесь растворяли в хлороформе и обрабатывали 6%-ным раствором HCl для удаления катализатора. Промытый дистиллированной водой до нейтральной реакции прозрачный органический слой медленно, при перемешивании, добавляли к метанолу для осаждения полимера. Дополнительно промытый метанолом полимер высушивали при $80\text{--}90^\circ\text{C}$ (810 Па) до постоянной массы.

Полученный полимер идентифицировали спектром ЯМР ^1H (δ , м.д.): 1.28–1.74 (3 H, CH_3); 4.04–4.38 (2 H, CH_2); 4.95–5.13 (1 H, CH).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Общая схема сополимеризации пропиленоксида и CO_2 приведена ниже.



где $n > m$.

Сополимеризация протекает по анионно-координационному механизму [15 – 17]. В результате сополимеризации пропиленоксида и CO_2 в присутствии адипината цинка образуется полипропиленкарбонат с небольшим содержанием (2–10%) эфирных блоков и пропиленкарбонат. В ряде статей сообщали об аналогичном составе реакционной смеси при использовании других катализаторов [4, 6, 18].

Как было установлено нами, в отсутствие CO_2 , на адипинате цинка протекает гомополимеризация пропиленоксида с образованием полипропиленоксида. Аналогичные результаты были получены на глутарате цинка [8].

При изучении влияния концентрации CO_2 на сополимеризацию пропиленоксида и CO_2 , синтез проводили при 70°C в течение 6.5 ч на неактивированном с помощью CO_2 катализаторе. Порядок проведения синтеза несколько отличался от описанного в экспериментальной части. После герметизации реактора сразу осуществляли нагревание до температуры синтеза, и лишь затем в систему вводили CO_2 . Было установлено, что процесс протекает с достаточно высоким выходом сополимера до мольного отношения CO_2 : пропиленоксид = 5 : 1. Экстраполяция полученной зависимости выход сополимера–мольное отношение CO_2 : пропиленоксид на ось абсцисс позволяет определить концентрацию CO_2 , при которой процесс роста макромолекул полимера практически невозможен (рис. 1).

Наибольший выход сополимера приходился на эквимольное соотношение мономеров и составлял 37%. Максимальная M_w была получена для мольного отношения 5:1 и составила $\sim 3.2 \times 10^5$. Ширина ММР полученных полимеров изменялась в пределах 2–18. Увеличение концентрации CO_2 приводило к уменьшению выхода и расширению ММР полимера (рис. 1).

Исходя из полученных данных, можно предположить, что высокая концентрация CO_2 является причиной экранирования активных центров молекулами CO_2 .

По некоторым литературным данным можно предположить, что рост цепи начинается с молекулы пропиленоксида. Это обусловлено тем, что ацилоксигруппа катализатора имеет сходное

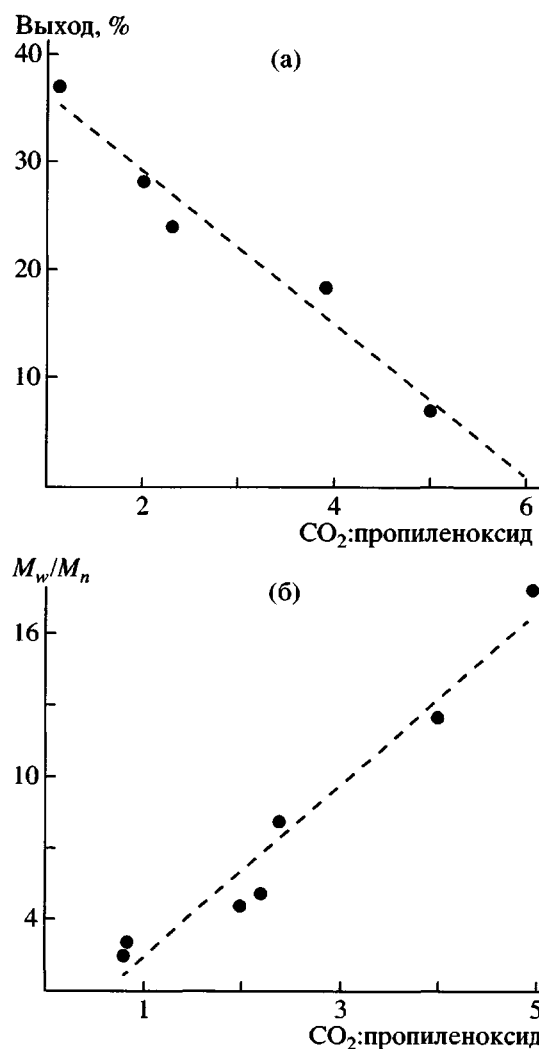


Рис. 1. Зависимость выхода полимера (а) и его ММР (б) от мольного отношения мономеров.

строение с молекулой CO_2 , а последовательного присоединения двух молекул CO_2 не происходит [19]. После координации на цинковом центре молекулы пропиленоксида и раскрытия ее цикла дальнейшее присоединение CO_2 или пропиленоксида носит конкурентный характер. Стоит также отметить, что формирование эфирных фрагментов в растущей цепи сополимера может быть вызвано раскрытием образующегося в процессе пропиленкарбонатного цикла. Известно, что циклопропиленкарбонат не способен к гомополимеризации, но может вступать в сополимеризацию с пропиленоксидом [20].

Как было установлено, предварительная обработка катализатора выдерживанием в атмосфере CO_2 позволяет повысить его активность и резко

Условия обработки катализатора и выход продуктов сополимеризации (объем пропиленоксида 2 см³, температура 70°C, давление 11 МПа, продолжительность 6.5 ч)

Условия обработки катализатора			Выход, %	
T, °C	давление, МПа	продолжительность, ч	сополимера	пропиленкарбоната
20	6.0	3	30	6
	7.5	3	50	5
	30.0	3	66	6
	7.5	24	68	6
70	4.0	3	30	6
	30.0	3	70	4
	4.0	27	70	6
	30.0	27	62	—

понижить выход побочного продукта. В таблице показан выход полимеров в зависимости от условий выдерживания катализатора в CO₂. Предварительная активация катализатора дает возможность увеличить выход сополимера за 6.5 ч в ~2 раза по сравнению с синтезом на неактивированном катализаторе. Выдерживание катализатора при достаточно низких давлениях и температурах продолжительное время (таблица) позволяет получить столь же активный катализатор, что и при использовании более жестких условий в течение меньшего времени.

Было найдено, что активация катализатора CO₂ не приводит к увеличению его удельной поверхности. Удельная поверхность, определенная методом адсорбции аргона, до выдерживания адипината цинка в атмосфере CO₂ составляла 8.8 м²/г, а после – 9.2 м²/г. Возможно, повышение активности катализатора, имеющего полимерную структуру [21], обусловлено изменением его морфологии. В частности известно, что различные способы синтеза карбоксилатов цинка дают различные по активности продукты, что, как полагают, связано с изменением их морфологии [9].

Установлено, что при 70°C сополимеризация заканчивается за ~7–8 ч и дальнейшее увеличение продолжительности процесса не приводит к существенному повышению выхода полимера.

При проведении синтеза ниже температуры 60°C сильно понижается скорость реакции (рис. 2), в то время как при увеличении температуры выше 90°C снижается выход полимера (при этом выход пропиленкарбоната растет).

Особый интерес представляет изменение давления в реакторе в процессе сополимеризации. На рис. 3 приведены временные зависимости изменения давления при пяти различных температурах. Необычность вида зависимостей при 60–90°C заключается в наличии участка роста давления. Следовало ожидать, что в результате расхода мономеров в процессе сополимеризации давление будет монотонно понижаться, как это проис-

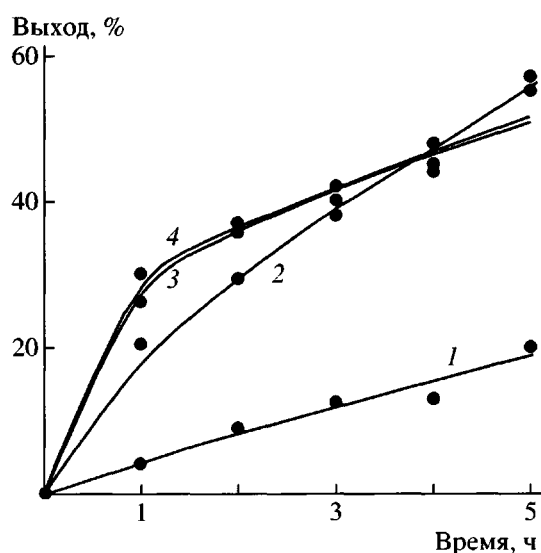


Рис. 2. Изменение выхода полимера в процессе сополимеризации при 60 (1), 70 (2), 80 (3) и 90°C (4).

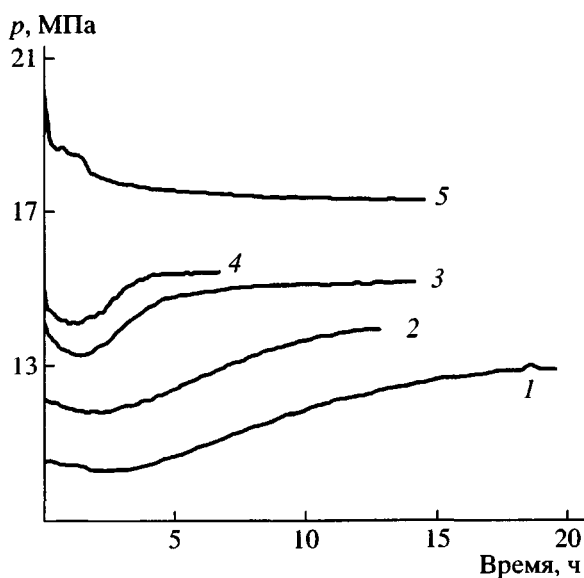


Рис. 3. Изменение давления в процессе сополимеризации $T = 60$ (1), 70 (2), 80 (3), 90 (4) и 120°C (5).

ходит при 120°C . Однако выход полимера при 120°C составил лишь около 30%, большая же часть конверсии пропиленоксида пришлось на образование пропиленкарбоната, выход которого составил 50%. Прерывание эксперимента в начале роста давления показало крайне низкое содержание полимера, тогда как выход давления на плато соответствует времени завершения сополимеризации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований выявлен способ повышения активности катализатора (адипината цинка) в сополимеризации CO_2 и пропиленоксида путем его экспозиции в CO_2 . Активация адипината цинка позволяет увеличить выход сополимера более чем в 2 раза. Обнаружен необычный характер изменения давления в процессе сополимеризации, что может служить тестом на завершенность реакции.

Авторы благодарят Российскую академию наук за финансовую поддержку работы, выполнявшейся в рамках комплексной программы РАН "Новые принципы и методы создания и направленного синтеза веществ с заданными свойствами". Работа была поддержана Датским Исследовательским Советом "Thor" (проект "FUCOMA").

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhu Q., Meng Y.Z., Tjong S.C., Zhao X.S., Chen Y.L. // *Polym. Int.* 2002. V. 51. P. 1079.
2. Thorat S.D., Phillips P.J., Semenov V., Gakh A. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. V. 89. P. 1163.
3. Ree M., Hwang Y.-T., Kim H. // *Polym. Prepr.* 2000. V. 41. № 2. P. 1859.
4. Ree M., Bae J.Y., Jung J.H., Shin T.J. // *Korea Polym. J.* 1999. V. 7. P. 333.
5. Acemoglu M., Nimmerfall F., Bantle S., Stoll H.G. // *J. Control. Release.* 1997. V. 49. P. 263.
6. Rokicki A., Kuran W. // *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.* 1981. V. 21. № 1. P. 135.
7. Kendall J.L., Canelas D.A., Young J.L., DeSimone J.M. // *Chem. Rev.* 1999. V. 99. P. 543.
8. Chisholm M.H., Navarro-Llobet D., Zhou Z. // *Macromolecules.* 2002. V. 35. P. 6494.
9. Meng Y.Z., Du L.C., Tjong S.C., Zhu Q., Hay A. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2002. V. 40. P. 3579.
10. Сахаров А.М., Ильин В.В., Русак В.В., Нысенко З.Н., Климов С.А. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2002. № 8. С. 1339.
11. Kazarian S.G. // *J. Polym. Sci. C.* 2000. V. 42. № 1. P. 78.
12. Ree M., Bae J.Y., Jung J.H., Shin T.J., Hwang Y.-T., Chang T. // *Polym. Eng Sci.* 2000. V. 40. № 7.
13. Пат. 5026676 США. 1991.
14. Soga K., Imai E., Hattori I. // *Polym. J.* 1981 V. 13. № 4. P. 407.
15. Soga K., Uenishi K., Ikeda S. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1979. V. 17. P. 415.
16. Kuran W., Pasynkiewicz S., Skupinska J. // *Makromol. Chem.* 1977. B. 178. S. 2149.
17. Rokicki A., Kuran W. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1979. V. 180. P. 2153.
18. Inoue S., Koinuma H., Tsuruta T. // *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* 1969. V. 7. P. 287.
19. Chen L.-B., Huang B., Zhao J. // *J. Natural Gas Chem.* 1994. V. 4. P. 368.
20. Rokicki G., Nguyen T.X. // *Macromol. Rep. A.* 1995. V. 32. Suppl. 3. P. 265.
21. Cai J., Long L.-Sh., Zheng L.-S. // *Main Group Metal Chem.* 2002. V. 25 № 8. P. 517.

Copolymerization of Propylene Oxide and Carbon Dioxide under Supercritical Conditions

T. V. Rakhimov*, **E. E. Said-Galiev***, **R. A. Vinokur***, **L. N. Nikitin***,
A. R. Khokhlov*, **V. V. Il'in****, **Z. N. Nysenko****,
A. M. Sakharov**, and **K. Schaumburg*****

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

***Zelinskii Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 47, Moscow, 119991 Russia*

****Roskilde University, Institute 1, Life Science and Chemistry,
P.O. Box 260, DK 4000 Roskilde, Denmark*

Abstract—The activity of zinc adipate as a catalyst of propylene oxide copolymerization with CO₂ was studied. It was shown that as the concentration of CO₂ increases, the rate of copolymerization decreases and the polydispersity of the polymer enhances. The kinetics of copolymerization was examined, and the variation in the pressure of the reaction system with time at different temperatures was investigated.