

УДК 542.952

## Газофазный синтез полипропиленкарбоната

Т. В. Рахимов, Э. Е. Саид-Галиев, В. В. Ильин, З. Н. Нысенко, А. М. Сахаров

**ТИМУР ВЛАДИМИРОВИЧ РАХИМОВ** — аспирант Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова (ИНЭОС РАН). Область научных интересов: синтез полимеров в сверхкритических средах. [thor@ineos.ac.ru](mailto:thor@ineos.ac.ru)

**ЭРНЕСТ ЕФИМОВИЧ САИД-ГАЛИЕВ** — кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИНЭОС РАН. Область научных интересов: полимеры в сверхкритических средах, полимеры под действием лазера. [ernest@ineos.ac.ru](mailto:ernest@ineos.ac.ru)

**ВАДИМ ВАДИМОВИЧ ИЛЬИН** — кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института органической химии им. Н. Д. Зелинского (ИОХ РАН). Область научных интересов: синтез и исследование карбоцепных полимеров

**ЗИНАИДА НИКОЛАЕВНА НЫСЕНКО** — кандидат химических наук, научный сотрудник ИОХ РАН. Область научных интересов: ионная полимеризация.

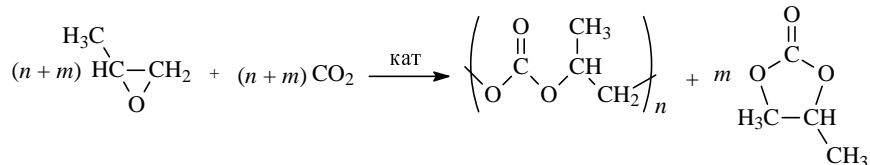
**АЛЕКСЕЙ МИХАЙЛОВИЧ САХАРОВ** — доктор химических наук, заведующий лабораторией ИОХ РАН. Область научных интересов: полимеризация и сополимеризация гетероциклических мономеров, исследование свойств гетероцепных полимеров. E-mail [as@zelinsky.ru](mailto:as@zelinsky.ru)

119991, ГСП-1, Москва, ул. Вавилова, 28, ИНЭОС РАН, тел. (095) 135-05-22

117913, Москва, Ленинский просп., 47, ИОХ РАН, тел. (095) 135-41-42

На фоне ухудшающейся экологической обстановки создание экологически безопасных технологий синтеза полимеров приобретает все большее значение. Как правило, при решении этой проблемы идут по пути строительства очистных сооружений и совершенствования оборудования. Более дорогим, но и более качественным решением является разработка новых классов полимеров, производство и эксплуатация которых не сопровождаются эмиссией опасных веществ. В данной статье представлен пример синтеза одного из подобных полимеров — полипропиленкарбоната (ППК).

Синтез полипропиленкарбоната является одним из немногочисленных примеров химического связывания диоксида углерода. Полимер образуется в результате каталитической сополимеризации пропиленоксида (ПО) и диоксида углерода (CO<sub>2</sub>), как правило, на цинкорганических соединениях в качестве катализатора:



Следует подчеркнуть, что синтез полимеров с использованием CO<sub>2</sub> в качестве мономера, является перспективным методом его утилизации, что важно с точки зрения доступности и низкой стоимости этого источника углерода.

Полипропиленкарбонат известен как экологически безопасный, биodeградируемый, легко перерабатываемый термопластичный полимер, хорошо совместимый с другими полимерами и рядом материалов органического и неорганического происхождения [1]. Полимер обладает хорошими механическими свойствами [2–4], сгорает без зольного остатка, с образованием только CO<sub>2</sub> и воды.

Специфика свойств полипропиленкарбоната ставит его в один ряд с такими полимерами как полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид и некоторыми другими. Учитывая, что не только производство таких полимеров как поливинилхлорид, но и их утилизация вызывают достаточно серьезные экологические проблемы, выпуск полипропиленкарбоната в промышленных масштабах представляется более чем привлекательным.

Однако синтез этого полимера все еще недостаточно разработан. С момента открытия в 1966 году синтеза полиалкиленкарбонатов из пропиленоксида и диоксида углерода ведутся непрерывные поиски эффективных катализаторов данного процесса [5]. Катализатор сополимеризации при высокой активности должен обеспечивать получение полимерной цепи регулярного строения и быть достаточно селективным, не приводить к заметному образованию побочных продуктов. В на-

стоящее время наиболее эффективными катализаторами признаны дикарбоксилаты цинка и комплексы диимината цинка [6, 7]. И хотя проблема катализа реакции сополимеризации алкиленоксидов с диоксидом углерода еще не в полной мере решена, тем не менее достигнуты значительные успехи, которые уже можно реализовать в промышленном производстве.

Кардинальное улучшение экологии и эффективности получения полиалкиленкарбонатов достигается отказом от традиционного синтеза в среде органических растворителей. В 1995 году было предложено проводить сополимеризацию пропиленоксида и  $\text{CO}_2$ , используя в качестве реакционной среды один из мономеров – диоксид углерода [8]. Это позволяет не только сократить объемы органических растворителей, но и значительно упростить производство полимера.

В настоящей работе рассмотрены общие закономерности и некоторые особенности синтеза полипропиленкарбоната в среде диоксида углерода с использованием адипината цинка, как наиболее дешевого и достаточно эффективного катализатора сополимеризации.

#### Определение содержания $\text{CO}_2$ в реакционной системе

В реакционной системе синтеза полипропиленкарбоната диоксид углерода в начальный период находится в свободном объеме реактора и частично растворен в пропиленоксиде. Фазовое состояние системы при сополимеризации подробно не изучалось. Поэтому трудно дать точную оценку истинного мольного соотношения мономеров, при котором протекает сополимеризация.

Быстро оценить количество  $\text{CO}_2$  в реакционной системе можно по калибровочной кривой, построенной по данным, полученным измерением массы  $\text{CO}_2$ , находящегося в равновесии с пропиленоксидом. Нами была построена такая калибровочная кривая для широкого диапазона начальных давлений при коэффици-

енте заполнения реактора [ПО:объем реактора] = 5:12 (рис. 1). Полученные данные использовались для расчета мольного отношения мономеров в реакционной системе по формуле (1), полученной аппроксимацией методом наименьших квадратов:

$$n(\text{CO}_2) = \frac{0,0014P_0^2 + 0,068P_0 + 0,0334}{44} \quad (1)$$

где  $n(\text{CO}_2)$  – количество диоксида углерода в реакционной системе, моль;  $P_0$  – давление в системе до начала реакции (начальное давление), атм.

Разброс экспериментальных значений от среднего не превышает 4,3 %. Наличие в системе катализатора в количествах до 20% от массы пропиленоксида не вызывает отклонения содержания  $\text{CO}_2$  от среднего значения.

Построение подобных калибровочных кривых для любых степеней загрузки реактора не представляет трудности и позволяет оценивать содержание  $\text{CO}_2$  в системе с высокой точностью, что можно использовать в производственных процессах на больших установках.

#### Мольное соотношение мономеров

Ранее нами было показано [9], что увеличение количества  $\text{CO}_2$  в системе по сравнению с эквимолярным соотношением мономеров приводит к постепенному снижению выхода полимера, вплоть до полного прекращения процесса при шестикратном мольном избытке  $\text{CO}_2$ . Получаемый полимер характеризуется строго регулярной структурой, т.е. в цепи полипропиленкарбоната практически не наблюдаются простые эфирные связи, свидетельствующие о гомополимеризации пропиленоксида.

Изучение сополимеризации при избытке пропиленоксида показало, что выход полимера также снижается, несмотря на неполную конверсию  $\text{CO}_2$  (рис. 2).

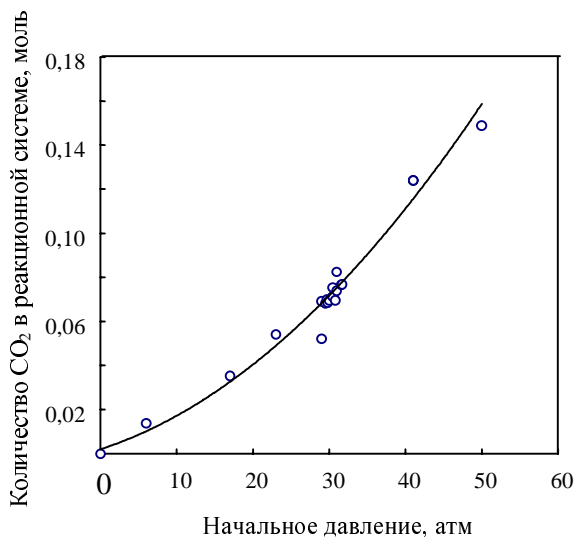


Рис. 1. Зависимость количества  $\text{CO}_2$  в реакционной системе от начального давления.

Условия опытов: температура 22 °С, емкость реактора 12 см<sup>3</sup>, объем пропиленоксида 5 см<sup>3</sup>

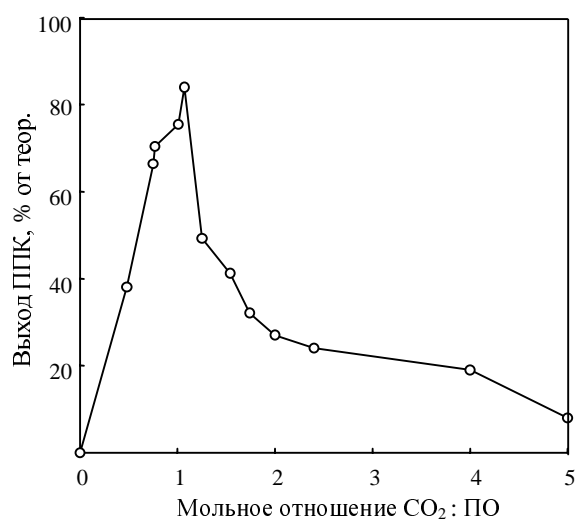


Рис. 2. Зависимость выхода полипропиленкарбоната от мольного соотношения мономеров.

Условия опытов: время синтеза 6,5 ч, температура 70 °С, концентрация катализатора 15 % масс. от пропиленоксида

При этом увеличивается доля простых эфирных связей в конечном полимере: при мольном отношении  $[CO_2:ПО] = 0,75$  мольная доля простых эфирных связей составляет 23% (по данным ЯМР), а при  $[CO_2:ПО] = 0,48$  — уже 31%. Это свидетельствует об относительно близких константах активности мономеров, поэтому при недостатке  $CO_2$ , неспособного к гомополимеризации, наблюдается блочная полимеризация пропиленоксида.

Таким образом, оптимальным мольным соотношением с точки зрения максимального выхода является эквимольное соотношение мономеров.

### Активность мономеров

Константы сополимеризации (относительные активности) пропиленоксида ( $r_1$ ) и диоксида углерода ( $r_2$ ) рассчитывали по линейному методу, предложенному в работе Файнемана и Росса [10]. Этот метод обеспечивает надежные данные при высоких конверсиях мономеров. При расчете принималось, что константа активности диоксида углерода  $r_2 = 0$ . Тогда вычисления можно проводить по упрощенной формуле (2):

$$(f - 1) = r_1 F \quad (2)$$

где  $f = m_1/m_2$ ,  $F = M_1/M_2$ ;  $m_i$ ,  $M_i$  — мольная доля  $i$ -ого мономера в составе полимера и в исходной смеси, индексы 1, 2 относятся к пропиленоксиду и  $CO_2$  соответственно.

Состав сополимера оценивался по интегральным интенсивностям пиков соответствующих протонов в спектре ЯМР  $H^1$  с помощью формул (3):

$$m_2 = \frac{I_{5,0} + I_{4,2}}{2I_{5,0} + 2I_{4,2} + I_{3,5}} \quad (3)$$

$$m_1 = 1 - m_2;$$

где  $I_{5,0}$ ,  $I_{4,2}$ ,  $I_{3,5}$  — интенсивности сигналов при химических сдвигах, соответствующих протонам  $CH$ ,  $CH_2$  сложнэфирной связи и  $(CH + CH_2)$  простой эфирной связи соответственно.

В таблице приведены мольные доли пропиленоксида и  $CO_2$  в исходной реакционной смеси и в полимере, найденные по формулам (1) и (3). Значение константы активности пропиленоксида вычисляли по формуле (2). Из таблицы видно, что при избытке пропиленоксида его константа активности выше, чем при недостатке.

Таблица

Значения константы активности пропиленоксида ( $r_1$ ) в сополимеризации с диоксидом углерода и состав сополимера, рассчитанные по формулам (1–3)

$M_1$	$M_2$	$m_1$	$m_2$	$r_1$	$M_2:M_1$
0,394	0,606	0,505	0,495	0,034	1,54
0,483	0,517	0,508	0,492	0,036	1,06
0,566	0,434	0,554	0,446	0,186	0,77

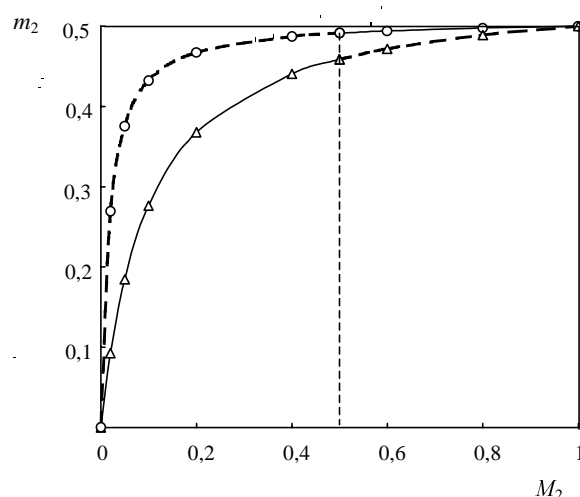


Рис. 3. Зависимость мольной доли  $CO_2$  в полимере ( $m_2$ ) от его содержания в исходной смеси мономеров ( $M_2$ ).

(—○—) при  $r_1 = 0,034$ ; (—△—) при  $r_1 = 0,186$

Проведение реакции при мольном избытке  $CO_2$  позволяет получать полимер с меньшим количеством простых эфирных связей за счет уменьшения вероятности протекания реакции гомополимеризации пропиленоксида. Рост константы активности пропиленоксида при смещении мольного отношения в сторону недостатка  $CO_2$  объясняется различными энергиями активации в реакциях гомополимеризации пропиленоксида и сополимеризации. Более низкая энергия активации гомополимеризации пропиленоксида обеспечивает протекание реакции на тех активных центрах катализатора, которые с трудом способны поддерживать протекание сополимеризации по анионно-координационному механизму, например, вследствие их труднодоступности. Этим, в частности, объясняются трудности получения полипропиленкарбоната регулярного строения, не содержащего простых эфирных связей, поскольку при гетерогенном катализе очень сложно добиться химической однородности катализатора.

С помощью рассчитанных констант активности можно вывести некоторые важные особенности сополимеризации. При  $r_2 = 0$ , корреляция мгновенного состава полимера

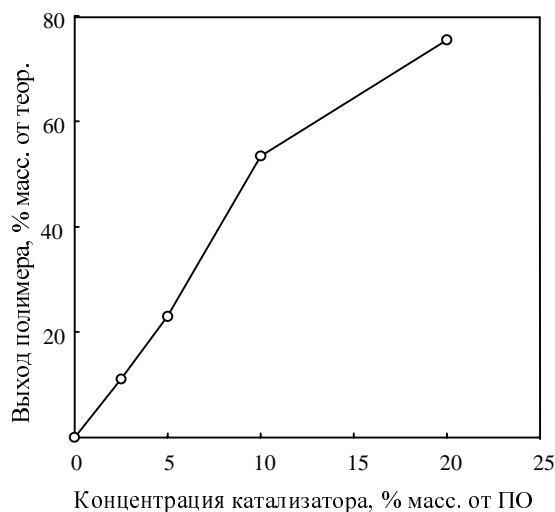
$$\left( m_2 = \frac{d[M_2]}{d[M_1] + d[M_2]} \right)$$

и содержания мономера в исходной смеси

$$\left( M_2 = \frac{[M_2]}{[M_1] + [M_2]} \right)$$

упрощается и принимает следующий вид:

$$m_2 = \frac{1}{2 + r_1 \left( \frac{1}{M_2} - 1 \right)} \quad (4)$$



**Рис. 4.** Зависимость выхода полипропиленкарбоната от концентрации катализатора.

Условия опытов: время синтеза 6,5 ч, температура 70 °С, давление 25 атм

Зависимость  $m_2$  от  $M_2$  приведена на рис. 3. Рисунок показывает, что  $m_2$  стремится к 0,5 при мольном соотношении  $[\text{CO}_2:\text{ПО}] > 1$ . А это значит, что состав полимера мало зависит от мольного соотношения мономеров при избытке диоксида углерода. При мольном соотношении  $[\text{CO}_2:\text{ПО}] < 1$  состав полимера заметно чувствителен к составу исходной реакционной смеси.

Таким образом, для получения полимера, не содержащего значительное количество простых эфирных групп в цепи, достаточно вести синтез при небольшом избытке  $\text{CO}_2$ .

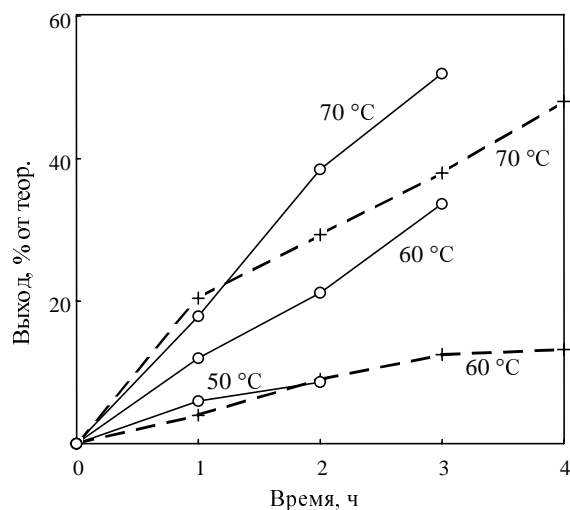
#### Активность катализатора

Влияние концентрации катализатора на выход полипропиленкарбоната за фиксированное время синтеза показано на рис. 4. С увеличением концентрации катализатора наблюдается рост выхода полимера.

Исследование образцов катализатора методом малоугловой рентгеновской дифракции показало, что изменений в кристаллической структуре катализатора в результате его выдержки в  $\text{CO}_2$  в течение 3 ч при 300 атм и 70 °С не происходит. Отсутствие аморфного гало на данном спектре показывает высокую степень кристалличности катализатора.

#### Кинетика сополимеризации

Динамика изменения выхода полипропиленкарбоната за первые 4 часа сополимеризации при различных температурах показана на рис. 5. Сравнение кинетических данных при эквимольном соотношении мономеров с данными, полученными при избытке  $\text{CO}_2$ , дает представление об эффективности проведения синтеза в первом случае. Фактический выигрыш в



**Рис. 5.** Кинетика сополимеризации при различных температурах синтеза и соотношении мономеров в исходной смеси.

Концентрация катализатора 15% масс. от пропиленоксида. (—o—)  $[\text{CO}_2:\text{ПО}] = 1$ ; (—+-)  $[\text{CO}_2:\text{ПО}] = 2$

скорости процесса при эквимольном соотношении мономеров достигает 75% при 60 °С.

Таким образом, становится очевидной необходимость строго придерживаться оптимального мольного соотношения мономеров, при котором можно производить качественный полимер с хорошим выходом. Производство полипропиленкарбоната позволит не только выйти на рынок с ценным полимером, это и шаг на путь создания безопасных экологически чистых полимеров.

#### Механизм сополимеризации

На рис. 6 приведена предполагаемая схема механизма сополимеризации. Согласно этой схеме, иницирование реакции начинается с возникновения комплекса активного металла катализатора - цинка - с пропиленоксидом ( $\text{Cx1}$ ), который в дальнейшем генерирует активный центр. Неспособность  $\text{CO}_2$  к гомополимеризации свидетельствует о том, что возникновение комплекса металл- $\text{CO}_2$  гораздо менее вероятно. Очевидно, это связано с химическим строением лигандов, окружающих атом цинка, которые, в сущности, подобны молекулам  $\text{CO}_2$ .

Раскрытие эпоксидного цикла за счет смещения электронных плотностей от цинка и третичного атома углерода приводит к встраиванию молекулы пропиленоксида в активный центр катализатора ( $\text{Cx2}$ ). Молекула  $\text{CO}_2$  предварительно координируется относительно возникшей связи  $\text{Zn}-\text{O}$  (простой эфирный кислород) ( $\text{Cx3}$ ), с последующим раскрытием двойной связи и образованием сложноэфирной группы в составе растущей цепи ( $\text{Cx4}$ ). Чередующаяся структура полимера образуется в виду невозможности присоединения  $\text{CO}_2$  к сложноэфирной группе, которая присоединяет только пропиленоксид.

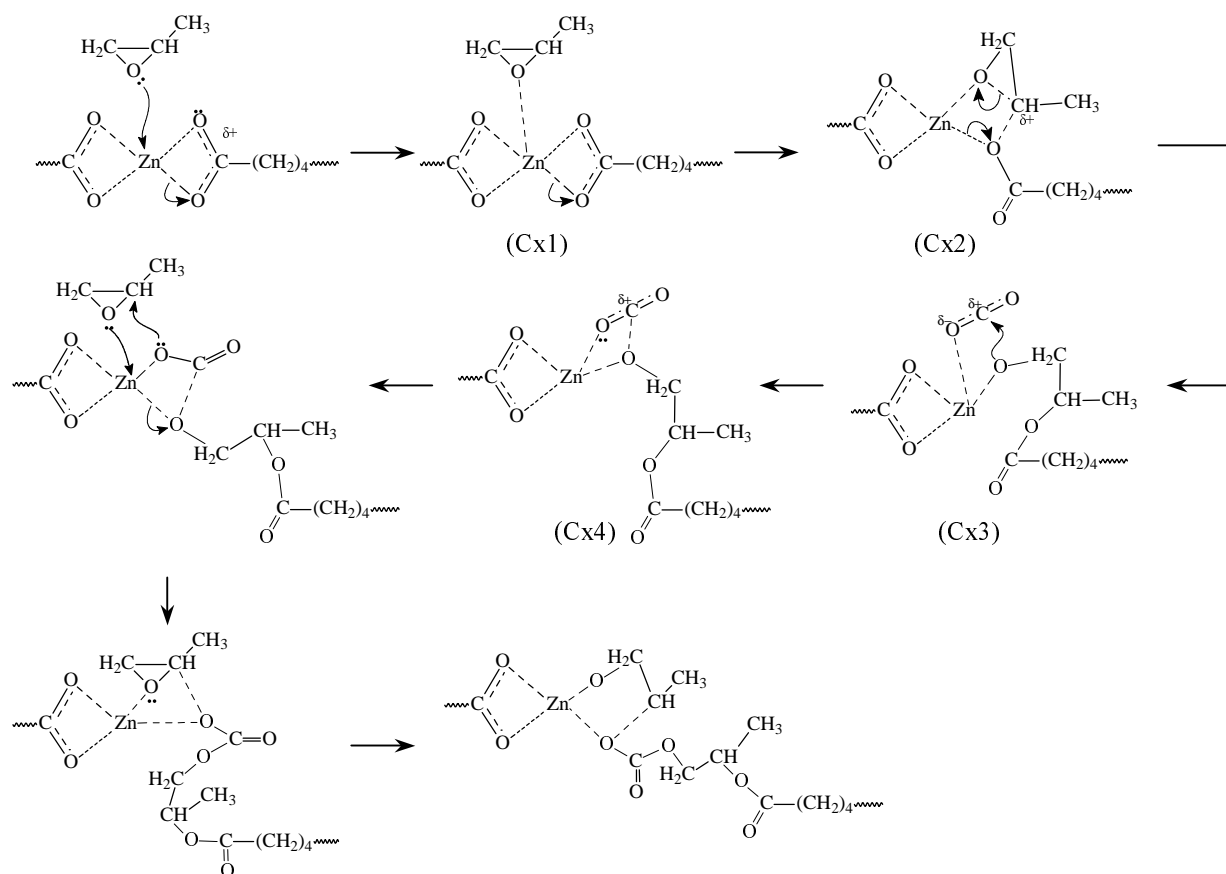


Рис. 6. Предполагаемый механизм сополимеризации пропиленоксида и  $\text{CO}_2$  на адипинате цинка

Таким образом, рост цепи происходит путем встраивания молекул мономеров по связи  $\text{Zn}-\text{O}$  катализатора. Этим объясняется необходимость химического разложения катализатора с целью очистки от него полимера.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Yang S.-Y., Fang X.-G., Chen L.-B. Macromol. Symp. 1996, v. 105, p. 17–25.
2. Thorat S. D., Phillips P. J., Semenov V., Gakh A. J. Appl. Polym. Sci., 2003, v. 89, p.1163–1176.
3. Wang S. J., Du L. C., Zhao X. S., Meng Y. Z., Tjong S. C. J. Appl. Polym. Sci., 2002, v. 85, p. 2327–2334.
4. Zhu Q., Meng Y.-Z., Tjong S. C., Zhao X. S., Chen Y. L. Polym. Int., 2002, v. 51, p. 1079–1085.
5. Stevens H. C. US patent № 3248415, 1966.
6. Beckman E. J. J. of Supercritical Fluids, 2004, v. 28, p. 121–191.
7. 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. Catal., 2003, v. 218, p. 209–219.
8. Darensbourg D. J., Stafford N. W., Katsurao T. J. Mol. Catal. A: Chem., 1995, v. 104, p. L1–L4.
9. Рахимов Т. В., Саид-Галиев Э. Е., Винокур Р. А., Никутин Л. Н., Хохлов А. П., Ильин В. В., Нысенко З. Н., Сахаров А. М., Schaumburg К. Высокомолекулярные соединения, Сер. В, 2004, т. 46, № 3, с. 521–526.
10. Fineman M., Ross S. D. J. Pol. Sci., 1950, v. 5, № 2, p. 259–265.