

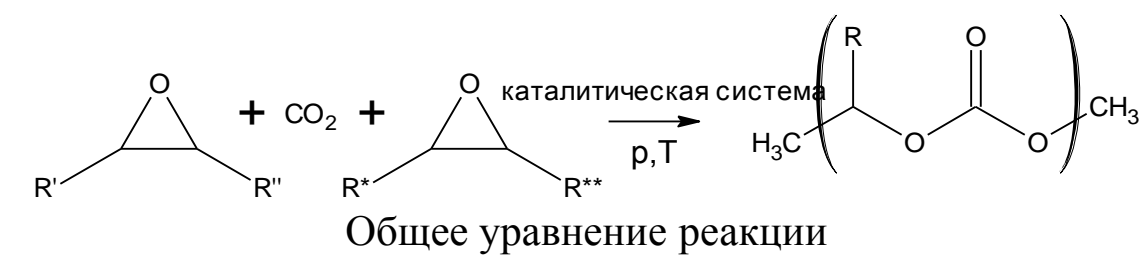
Влияние состава эпоксидов в реакционной среде на кинетику тройной сополимеризации CO₂ с эпоксидами

Коренков К.О.¹, Чуканова О.М.², Седов И.В.²

1. МГУ им М.В. Ломоносова, Москва E-mail: konstantinkorenkovkok@gmail.com
2. Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

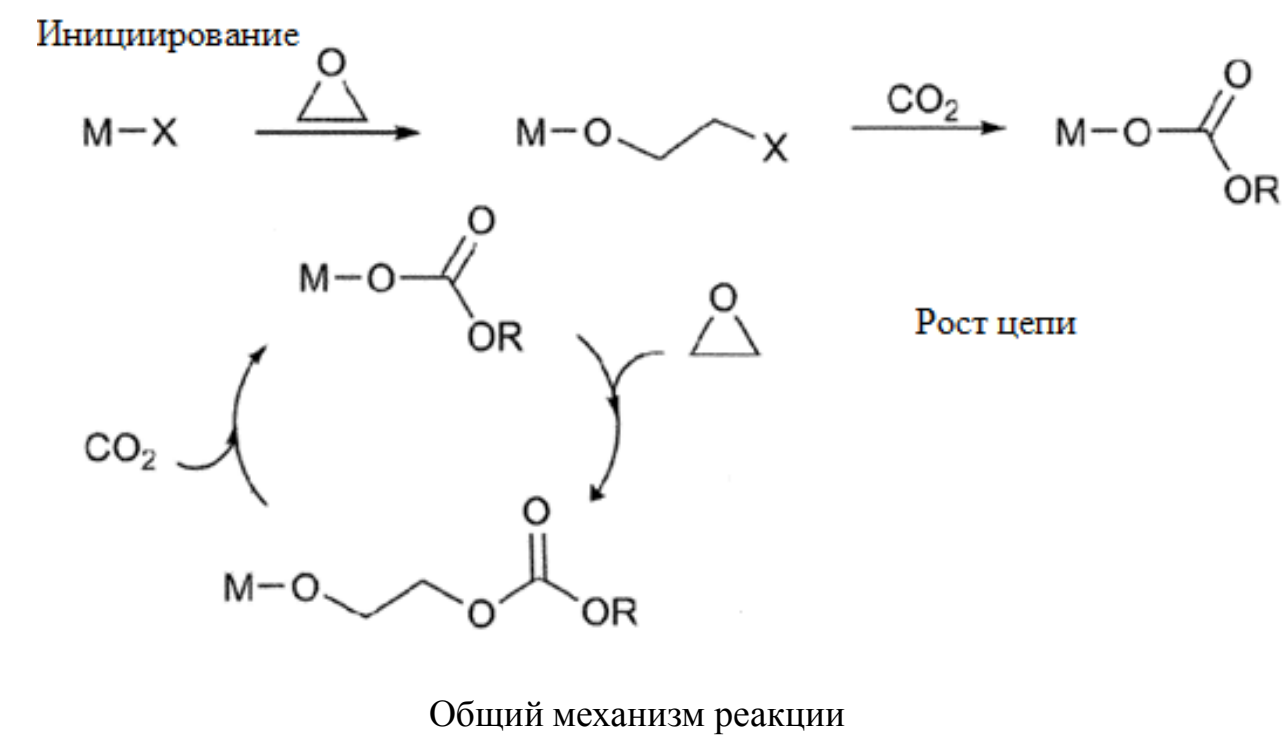
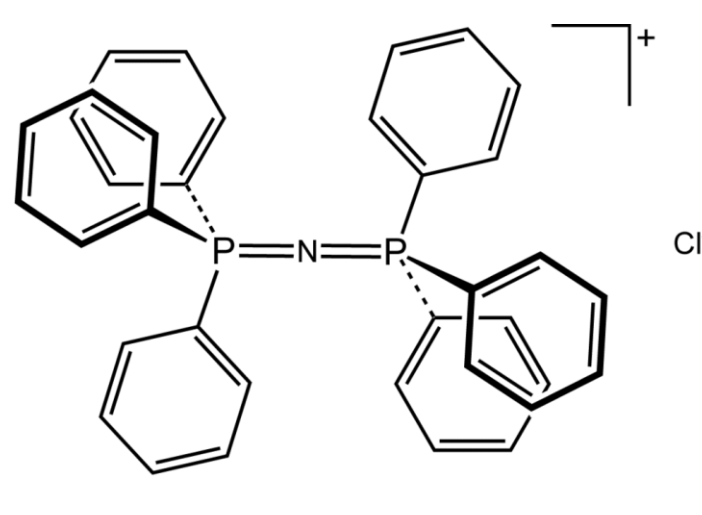
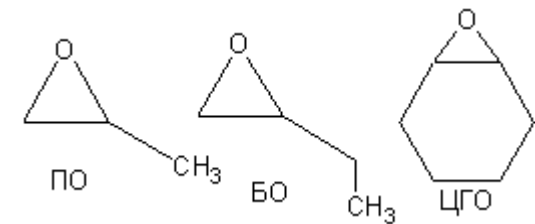
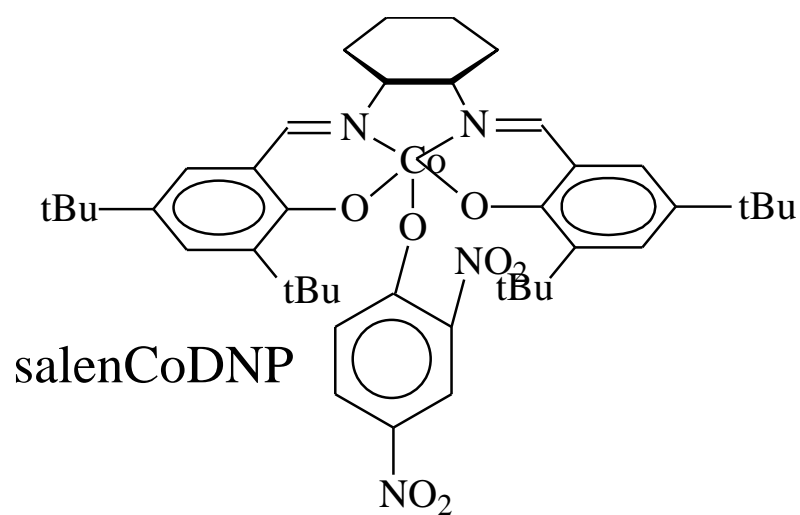
Синтез алифатических поликарбонатов из диоксида углерода и эпоксидов – это новый способ получения биосовместимых и биоразлагаемых полимеров [1]. А вовлечение CO₂ в синтез позволяет в перспективе снизить потребление ископаемого сырья.

Целью данной работы является изучение кинетики тройной сополимеризации CO₂ / пропиленоксид (ПО) / бутенксид (БО), CO₂ / ПО / циклогексеноксид (ЦГО) и CO₂ / БО / ЦГО при изменении соотношения эпоксидов, а также исследование влияния состава реакционной смеси на состав формирующегося тройного сополимера.

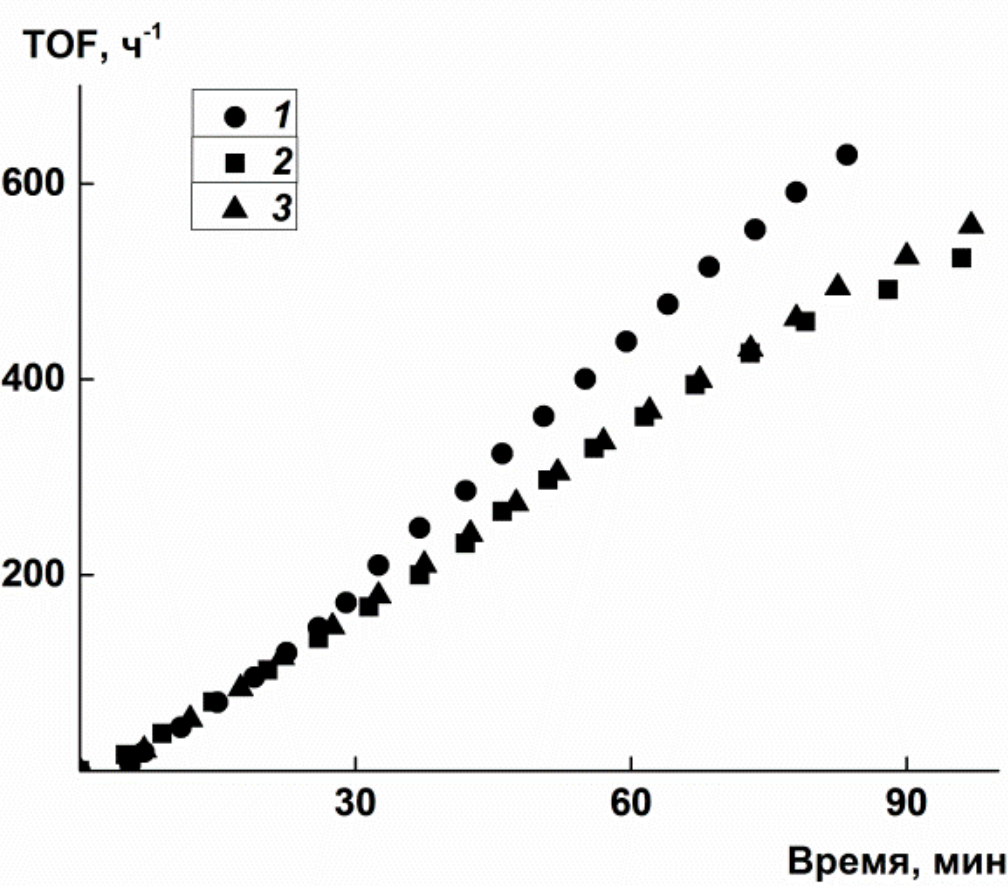


Эта реакция эффективно протекает в присутствии катализатора. На данный момент разработаны различные каталитические системы. Большинство исследовательских работ направлено, в первую очередь, на создание новых эффективных катализаторов, в то время как кинетика процесса изучена мало. Природа эпоксида оказывает значительное влияние на скорость реакции, и для процессов с различными эпоксидами могут применяться различные катализаторы [1].

Реакцию проводили с использованием известной каталитической системы (salen)Co(DNP)/[PPN]Cl. Salen = (1R, 2R)-N,N'-бис-(3,5-ди-трет-бутилсалицилиден)-1,2-диаминоциклогексан, DNP = 2,4-динитрофеноксид. [PPN]Cl = бис-(трифенилфосфин)иминия хлорид [2]. В присутствии этой каталитической системы сополимеризация CO₂ с пропиленоксидом протекает с высокой скоростью [3].



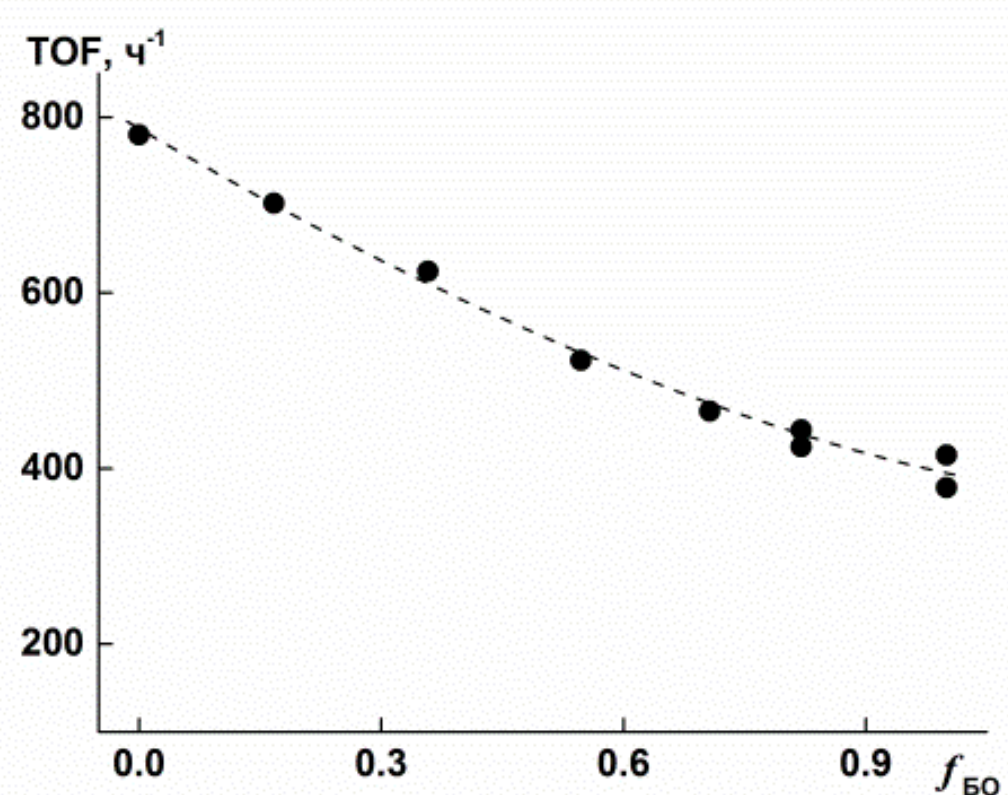
Задачей работы было исследование возможности применения данной каталитической системы для тройной сополимеризации с использованием разных эпоксидов.



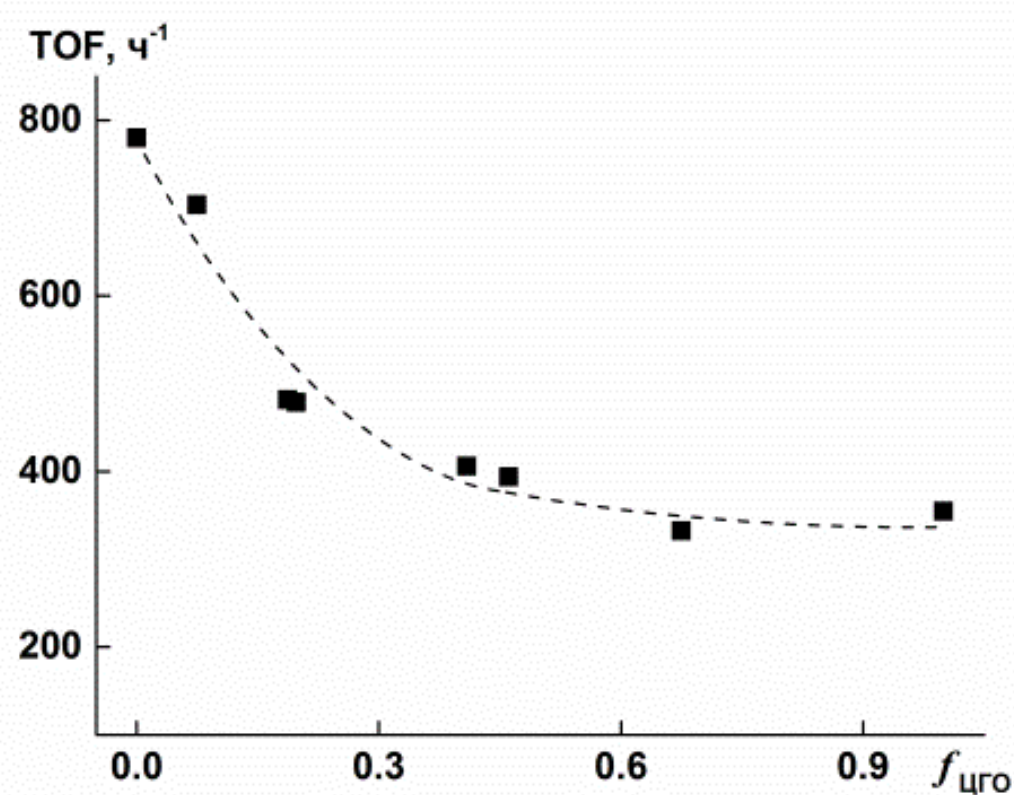
Зависимость поглощения CO₂ со временем в тройной сополимеризации (45°C, 0.6 МПа, [salenCoDNP]/[PPNCl] = 1) : CO₂/БО/ПО (1), $f_{BO} = 0.55$, CO₂/НО/ПО (2), $f_{HO} = 0.54$, CO₂/НО/БО (3), $f_{HO} = 0.42$.

Реакцию проводили при постоянном давлении 0.6 МПа, температуре 45 °С. В данных условиях реакция селективно протекает с образованием тройного сополимера CO₂ с эпоксидами. Поглощение углекислого газа длительное время идет при постоянной скорости. Скорость реакции оценивали по поглощению CO₂ в расчете на моль катализатора за час (TOF, ч⁻¹). При достижении конверсии эпоксидов 30% наблюдалось снижение скорости процесса. Это может быть вызвано разными причинами: увеличением вязкости среды (например, при использовании ЦГО) или изменением растворимости CO₂ из-за накопления продуктов.

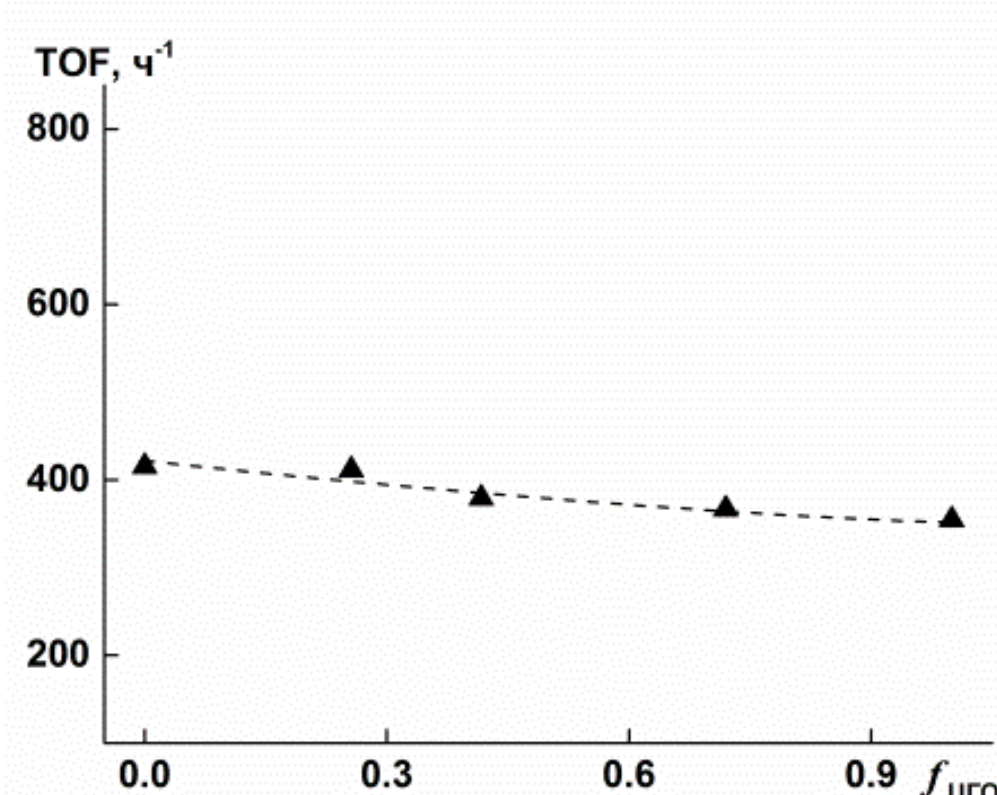
Для определения того, насколько природа эпоксида влияет на скорость процесса, реакцию проводили при постепенном изменении состава среды. Изменение скорости в реакциях CO₂/БО/ПО, CO₂/ЦГО/ПО, CO₂/ЦГО/БО при различных f (молярная доля первого эпоксида в среде) показано на графиках.



Зависимость TOF, ч⁻¹ от доли БО в реакционной смеси CO₂/БО/ПО



Зависимость TOF, ч⁻¹ от доли ЦГО в реакционной смеси CO₂/ЦГО/ПО

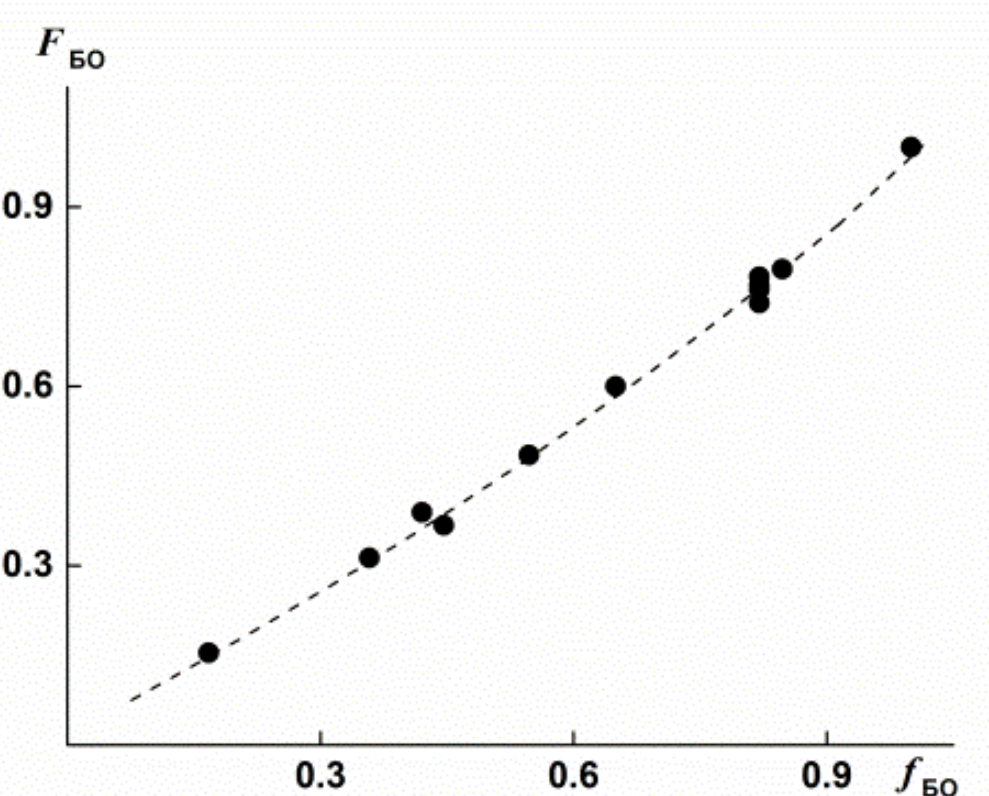


Зависимость TOF, ч⁻¹ от доли ЦГО в реакционной смеси CO₂/ЦГО/БО

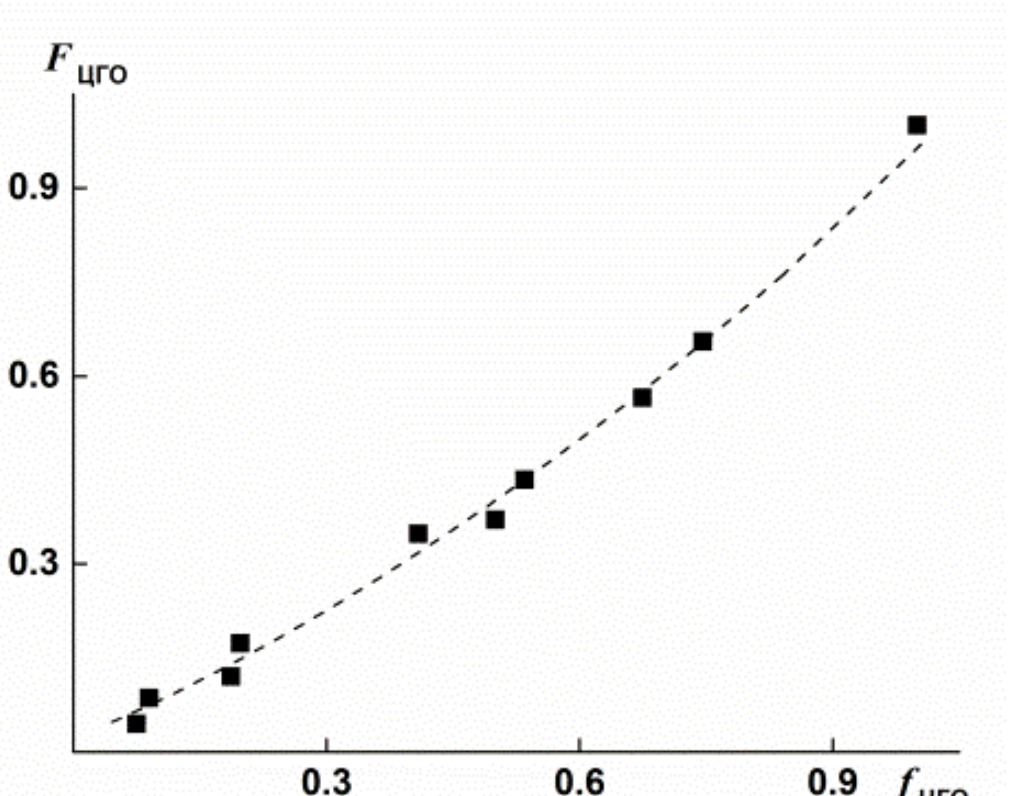
При изменении состава смеси наблюдается плавное изменение значений TOF от 780 ч⁻¹ до 380 ч⁻¹, для сополимеризации CO₂/БО/ПО, от 780 ч⁻¹ до 346 ч⁻¹ для сополимеризации CO₂/ЦГО/ПО.

Для смеси CO₂/ЦГО/БО данного эффекта не наблюдается. Влияние каждого из эпоксидов на скорость процесса мало.

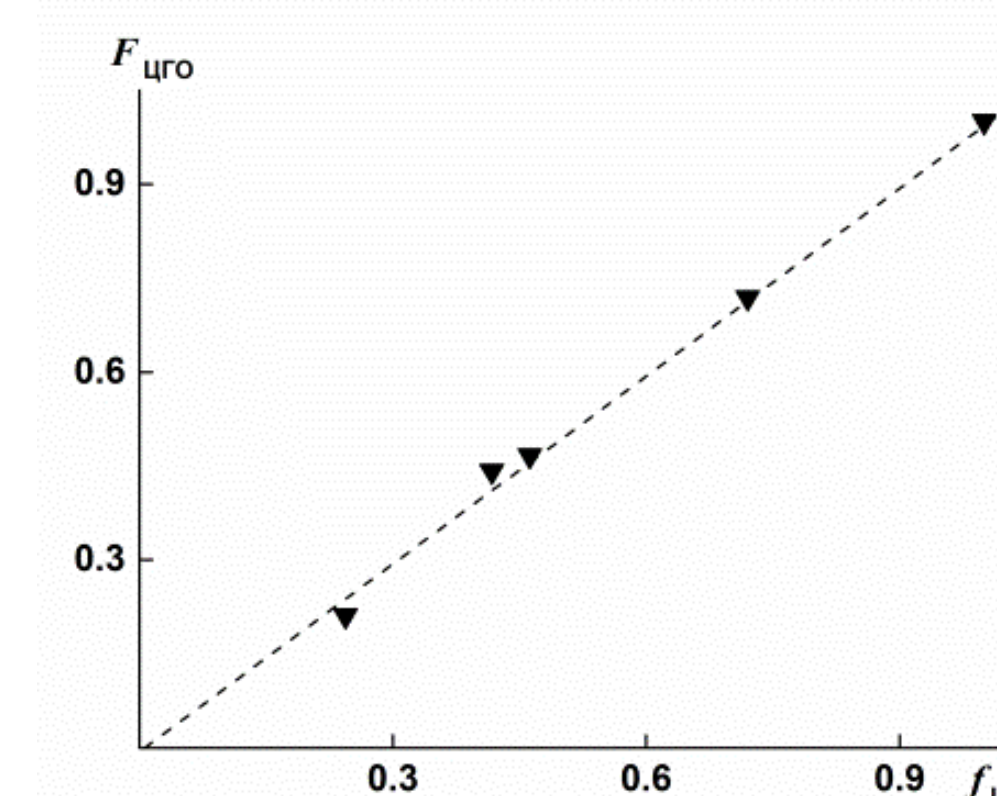
Получены тройные сополимеры различных составов с содержанием бутеновых звеньев от 14% до 80% и циклогексеновых звеньев от 20% до 72%. Содержание второго эпоксида в полимере линейно растет с увеличением его доли в реакционной смеси.



Зависимость содержания звеньев с первым эпоксидом в тройном сополимере от его содержания в среде: CO₂/БО/ПО



Зависимость содержания звеньев с первым эпоксидом в тройном сополимере от его содержания в среде: CO₂/ЦГО/ПО



Зависимость содержания звеньев с первым эпоксидом в тройном сополимере от его содержания в среде: CO₂/ЦГО/БО

Полученные результаты подтверждают возможность получения тройных сополимеров разных составов. Состав сополимера легко регулируется путем изменения молярного соотношения пропиленоксида и бутеноксида или циклогексеноксида. В первых двух случаях имеет место нелинейная зависимость, в то время как для тройной сополимеризации CO₂/ЦГО/БО получена зависимость линейного типа, довольно хорошо описанная прямой линией от 0 до 1.