

На правах рукописи

ШЛЯХТИН АНДРЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**Влияние среды на реакционную способность мономеров в синтезе
полилактидов и сополимеров акрилонитрила**

02.00.03 - Органическая химия

02.00.06 - Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 2014

Работа выполнена на кафедре органической химии химического факультета
Московского Государственного Университета имени М.В. Ломоносова

Научные руководители: д.х.н. Нифантьев Илья Эдуардович
(Московский Государственный Университет имени
М.В. Ломоносова)

д.х.н., проф. Леменовский Дмитрий Анатольевич
(Московский Государственный Университет имени
М.В. Ломоносова)

Официальные оппоненты: д.х.н., в.н.с. Трифонов Александр Анатольевич
Институт металлоорганической химии им. Г.А.
Разуваева Российской академии наук (ИМХ РАН)
к.х.н., доц. Дмитрий Михайлович Ройтерштейн
Московский Городской Педагогический Университет

Ведущая организация: Институт химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук

Защита состоится «11» апреля 2014 г. в 11 часов 00 минут на заседании
Диссертационного Совета Д.501.001.97 по химическим наукам при Московском
государственном университете им. М. В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва,
ГСП-1, Ленинские Горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ им. М. В.
Ломоносова, аудитория 446.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московского
государственного университета им. М. В. Ломоносова

Автореферат разослан

Ученый секретарь Диссертационного Совета, к.х.н.

Кардашева Ю. С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

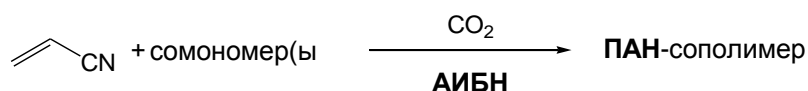
Актуальность темы исследования. Сегодня использование сверхкритических (СК) сред оказывается одним из мощных методических приемов, позволяющих в различных технологических процессах (экстракция, получение полимеров, очистка веществ, микронизация лекарств, красителей) приблизиться к соблюдению требований «зеленой химии». Данные требования, а это, прежде всего, экономичность и безопасность, выходят на первое место при переходе от фундаментального исследования к масштабированию процесса. СК-среды являются перспективной заменой обычных органических растворителей благодаря ряду свойств, присущих веществу, находящемуся в СК состоянии. К ним относятся высокие скорости диффузии, теплопереноса, возможность в значительной степени регулировать растворяющую способность изменением температуры и давления, а также нетоксичность большинства применяемых СК-сред и простое их удаление (наиболее широко используемой СК-средой является CO_2).

Привлекательной в связи с этим является задача по внедрению СК-технологий в полимерную промышленность, для которой характерно использование больших объемов органических растворителей на различных стадиях производства полимерных материалов.

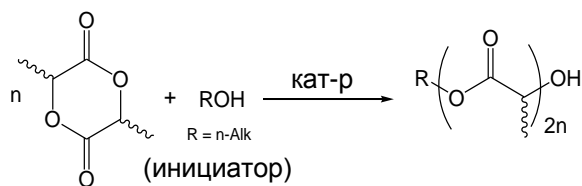
В данной работе исследования направлены на использование СК-сред в двух самостоятельных, но методических родственных процессах. Первое направление нашей работы – это систематическое исследование процессов полимеризации и сополимеризации акрилонитрила (АН). Второе направление - синтез полилактидов из дилактида. Оба направления имеют богатую химическую историю. Однако, имеющийся литературный задел (2000-2010 гг) в плане использования СК-растворителей для получения в них этих полимеров мал и к началу настоящей работы не позволял понять, при каких условиях эти превращения могут перейти в разряд реально перспективных для практического использования. Решение именно этой проблемы и стало центральной задачей нашего исследования. При этом, понимая, что каждый полимерный материал вполне самостоятелен по своим свойствам, мы конкретизировали наши задачи. Так, направление, связанное с синтезом сополимеров АН, развивалось нами с прицелом на их последующее превращение в углеродное

волокно (УВ). При синтезе же полилактидов в новых условиях мы стремились, во-первых, к получению полимеров, свободных от следов металлсодержащих катализаторов, а во-вторых, исследовали пути увеличения стереоселективности процесса полимеризации с целью получения полимеров с наилучшими механическими характеристиками.

Цели и задачи работы. Диссертация состоит из двух частей. Первая часть посвящена разработке методов синтеза сополимеров АН в среде диоксида углерода, удовлетворяющих требованиям, предъявляемым к полиакрилонитрильным (ПАН) прекурсорам для УВ.



Вторая часть диссертации посвящена разработке нового метода синтеза полилактидов, потенциально пригодных для использования в фармацевтике и медицине. В качестве среды для синтеза были изучены CHClF_2 и СК-CHF_3 . От наиболее популярного и экологически самого предпочтительного CO_2 мы отказались ввиду нерастворимости мономера в нем. Акцент в данном исследовании сделан на использовании органических, не содержащих металлов катализаторов (в роли которых выступают органические основания), позволяющих получать продукт, пригодный для использования в фармацевтике и медицине. Также исследование направлено на изучение стереорегулярности полимеризации, поскольку микроструктура полилактида оказывает существенное влияние на его физические свойства.



Научная новизна и практическая значимость работы. В среде диоксида углерода впервые получены ПАН-сополимеры, по молекулярно-массовым характеристикам и термохимическому поведению удовлетворяющие требованиям полиакрилонитрильных прекурсоров (ПАН-прекурсоров) для УВ. В качестве сомономеров были использованы обычно применяемые для синтеза ПАН-

прекурсоров мономеры (метилакрилат (МА), итаконовая кислота (ИК)), а также предложен ряд новых сомономеров - производных ИК, ранее не исследованных для этих целей. Показано, что сополимеры, полученные в среде CO₂, имеют сферическую морфологию, с размером частиц порядка 1 мкм, что облегчает их дальнейшую обработку.

В среде CHF₃ и CHClF₂ на уже известных, а также впервые примененных в настоящей работе органических катализаторах, получены полилактиды, не содержащие в своем составе металлов и остатков органических растворителей. Показано, что альтернативные растворители обладают преимуществами по сравнению с обычными (CH₂Cl₂) по степени конверсии мономера и стереоселективности процесса. Разработанные методы в перспективе могут быть использованы в синтезе полилактидов для фармацевтических и биомедицинских целей.

В целом, разработанные методы синтеза в альтернативных средах позволяют снизить затраты на растворители ввиду их замены на более дешевые, облегчают отделение продукта от реакционной среды и непрореагировавших мономеров, позволяют получать полимеры, свободные от остатков растворителей.

Методы исследования. Для проведения химических реакций в СК-средах применялось специальное оборудование, как собственного изготовления, так и фирм «High Pressure Equipment Company», USA и «Swagelok», USA. Автор выражает благодарность инж. А.К. Кишонкову (ИПЛИТ РАН, г. Троицк), коллективу производственной компании ООО «ИПК ЛИК» за помощь в разработке и изготовлении специального оборудования.

На **рис. 1** приведена схема установки для проведения реакций в СК-средах. Установка состоит из баллона со сжиженным газом, капилляров, кранов, датчиков температуры, давления, реакционной ячейки, ручного пресса. Для проведения реакции в ячейку загружали реагенты, закрывали ее, закачивали в нее сжиженный газ с помощью пресса, полностью заполняя ячейку жидкостью (до давления 80 атм при 25 °С).

Строение полученных соединений подтверждено данными элементного анализа и методом ЯМР, структура и состав полученных полимеров, определение конверсий лактидов - методом ЯМР, термическое поведение полимеров - методом ДСК,

молекулярно-массовые характеристики полимеров - методом ГПХ (с.н.с. А. Н. Тавторкин и д.х.н. Е. В. Черникова, МГУ), морфология полиакрилонитрильных полимеров - методом SEM (к.х.н. П.С. Тимашев, ИПЛИТ РАН, Троицк), растворимость веществ в СК-средах изучалась с помощью оптической ячейки высокого давления (НОЦ СКФ МГУ).

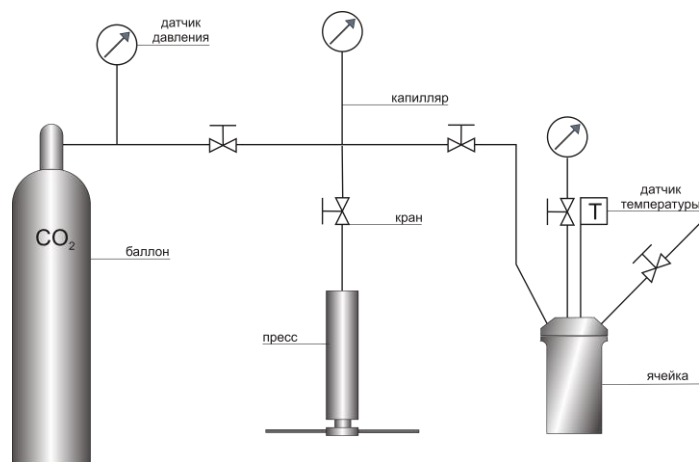


Рис. 1. Схема установки для проведения реакций под высоким давлением.

Публикация и апробация работы. Основное содержание работы изложено в 5 статьях. Отдельные результаты исследования были представлены и докладывались на VII Научно-практической конференции с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» (Зеленоградск, Калининградская обл., 2013), на XXI Ениколоповских чтениях «Гибкоцепные полимеры - как основа для перспективных высокопрочных композиционных материалов и изделий» (Москва, 2013), а также на конкурсе инновационных работ в области зеленой химии в рамках выставки «Международная химическая ассамблея – ICA-2012 - Зеленая химия» (Москва 2012). Работа «Создание научных основ эффективной технологии производства ПАН-прекурсора в среде суб- и сверхкритического CO₂», представленная на конкурс, была удостоена диплома IURAS.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературных данных, обсуждения полученных результатов, описания выполненных экспериментов, выводов, списка цитируемой литературы. Обзор литературы посвящен современным методам получения ПАН-прекурсоров для углеродного волокна, современным методам получения полилактидов, исследованиям в области

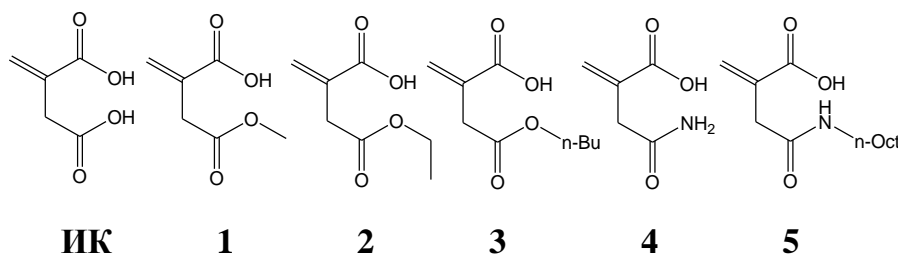
стереорегулярной полимеризации лактидов, исследованиям в области осуществления процессов полимеризации **АН**, а также лактидов, в суб- и СК средах. Диссертация изложена на 117 страницах, содержит 70 рисунков, 13 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Исследование гомо- и сополимеризации АН с МА и рядом итаконатов в ДМСО и CO₂.

Целью настоящей работы явилось получение **ПАН**-сополимеров, способных эффективно превращаться в УВ. Искомые сополимеры должны содержать определенный набор сомономеров. Гомо**ПАН** не может быть использован для этой цели из-за резкого тепловыделения в процессе его превращения в УВ, что ухудшает прочность конечного УВ. В **ПАН**-сополимеры, пригодные для получения УВ, вводят кислотные сомомеры (**ИК**, акриловую кислоту), для сглаживания экзотермического пика в процессе термообработки. Помимо кислотных сомономеров, в **ПАН**-сополимеры вводят **МА** или метилметакрилат, обладающих пластифицирующим действием, для улучшения процесса формования нити из **ПАН**-сополимера.

Сополимеризация АН в ДМСО. В последние несколько лет появились работы по использованию различных производных **ИК** в качестве сомономеров вместо самой **ИК**, например, монометилового эфира **ИК** (**1**), причем по способности к термоциклизации полученные сополимеры качественно не уступают сополимерам с **ИК**. Мы провели свое собственное сравнительное исследование ряда итаконовых сомономеров, еще не исследовавшихся в сополимеризации с **АН**, в среде ДМСО, - самой **ИК**, монометилового эфира **ИК** (**1**), амида **ИК** (**4**), *n*-октиламида **ИК** (**5**) и показали, что введение **ИК** и ее производных **1**, **4** и **5** приводит к уширению пика тепловыделения, причем данные сомомеры обладают сопоставимым эффектом (рис. 2, 3).



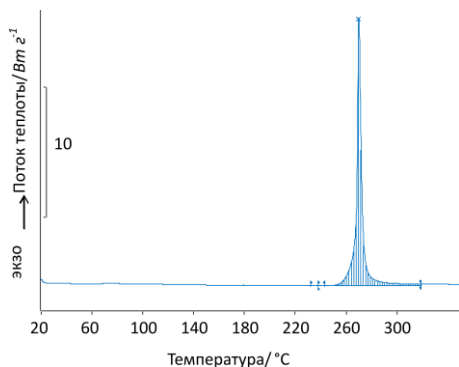


Рис. 2. ДСК-профиль гомоПАН, полученного в ДМСО

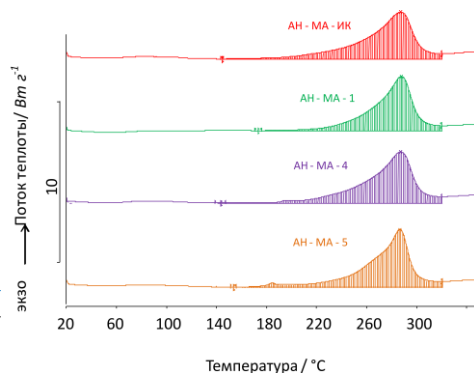


Рис. 3. ДСК-профили тройных сополимеров АН, полученных в ДМСО

Далее в настоящей работе была изучена возможность получения ПАН-сополимеров с МА и ИК, а также рядом итаконовых сомономеров **1 - 5**, в среде CO_2 . Вначале были поставлены эксперименты по гомополимеризации АН в среде CO_2 с большой долей мономера (от 25 об. %), поскольку в литературе не проводилось подобное систематическое исследование. В этих экспериментах были подобраны оптимальные параметры с целью получения максимального выхода, узкого молекулярно-массового распределения, высокой молекулярной массы. Мы также рассчитывали на проявление поверхностно-активных свойств соединений **3** и **5** в процессе гетерогенной сополимеризации в среде CO_2 , что могло бы оказать влияние на молекулярно-массовые характеристики и морфологию получаемых сополимеров. После гомополимеризации АН и подбора условий была исследована двойная и тройная сополимеризация АН в CO_2 .

Гомополимеризация АН в CO_2 . Ранее гомополимеризация АН в CO_2 была описана в ряде работ. При этом систематического исследования этого процесса проведено не было. Поэтому, мы начали свое исследование с гомополимеризации АН с варьированием в широких пределах следующих параметров: температуры от 65 до 80 °С, загрузки мономера от 20 до 40 мл (что соответствует 25-50 % об.% в ячейке объемом 80 мл), количества АИБН 40÷300 мг (что соответствует соотношению АН/АИБН ~ 80÷600), время реакции варьировалось от 4 до 14 часов. Результаты представлены в **Таблице 1**.

По результатам экспериментов можно сделать следующие выводы:

А. Увеличение концентрации мономера ведет к росту конверсии и молекулярной массы (№ 1, 7, 8, **табл. 1**), увеличение концентрации инициатора ведет к росту конверсии и уменьшению молекулярной массы полимера (№ 9, 10, 1, 12, **табл. 1**). Увеличение полидисперсности с ростом концентрации мономера мы связываем с тем, что перемешивание при этом прекращается на более ранней стадии, поскольку рост концентрации **АН** способствует более ранней коагуляции полимерных частиц. Это приводит к увеличению неоднородности процесса по температуре и концентрации.

Таблица 1. Гомополимеризация **АН** в CO_2 . Объем ячейки 80 мл.

№ п.п.	объем АН , мл	масса АИБН, мг	T, °C	t, ч	выход, %	$M_n \times 10^3$ (ГПХ*)	PD (ГПХ*)
1	30	150	65	10	78.0	53.1	3.11
2	30	150	72	10	82.1	35.1	3.41
3	30	150	80	10	81.1	33.2	3.08
4	30	150	65	4	42.2	74.8	3.30
5	30	150	65	6	74.8	59.1	3.32
6	30	150	65	14	80.9	47.9	3.23
7	20	100	65	10	64.0	54.4	2.58
8	40	200	65	10	81.8	55.7	4.93
9	30	40	65	10	73.6	118.1	4.36
10	30	80	65	10	74.1	75.3	3.58
11	30	300	65	10	80.2	45.2	3.13

* Гель-проникающая хроматография.

Б. Температура проведения процесса влияет на конверсию и молекулярно-массовые характеристики **ПАН**. Так, при увеличении температуры от 65 °C до 80 °C незначительно растет конверсия, что обусловлено увеличением скорости реакции полимеризации. Также с увеличением температуры процесса падает молекулярная масса полимера, поскольку возрастает скорость реакций обрыва цепи путем рекомбинации и диспропорционирования. На полидисперсность изменение температуры существенного влияния не оказывает (**таблица 1**, №1, 2, 3).

Таким образом, для дальнейших экспериментов по двойной и тройной сополимеризации в CO_2 были выбраны следующие условия, которые мы считаем наиболее оптимальными: температура $65\text{ }^\circ\text{C}$ (ее увеличение приводит к снижению молекулярной массы при незначительном увеличении выхода), загрузка мономеров 30 мл (увеличение загрузки от 20 до 30 мл не приводит к сильному увеличению полидисперсности, увеличивая выход в расчете на реакционный объем), время реакции 10 ч (увеличение времени до 14 ч не дает значительного увеличения выхода), загрузка АИБН 300 мг (увеличение количества инициатора увеличивает выход, снижает полидисперсность).

Сополимеризация АН с МА в CO_2 . В среде CO_2 была также исследована двойная сополимеризация АН с 2% МА в CO_2 , см. **Таблицу 2, №1**. Оказалось, что МА охотно сополимеризуется с АН, а его доля в получающемся сополимере оказывается лишь немного ниже, чем его доля в исходной реакционной смеси.

Изучение растворимости итаконовых сомономеров в реакционной смеси. Фазовое поведение системы АН - CO_2 известно из литературных данных, данные компоненты смешиваются в жидком состоянии при комнатной температуре в любых соотношениях. Однако, растворимость используемых нами кристаллических итаконовых сомономеров неочевидна и требует дополнительного изучения. Неполная растворимость компонента в исходной реакционной смеси снижает степень его внедрения в сополимер.

Процесс растворения итаконовых сомономеров был исследован с помощью оптической ячейки. Для этого в оптической ячейке были поставлены эксперименты по смешению реакционных компонентов и CO_2 в условиях, аналогичных условиям проведения процесса в экспериментальной ячейке, за исключением добавления инициатора (**таблица 2, №№ 3 - 8**). Было установлено, что ИК при температуре проведения процесса ($65\text{ }^\circ\text{C}$) растворяется не полностью, тогда как **1, 2 и 3** полностью растворимы уже при комнатной температуре. Мономеры **4 и 5** так же, как и ИК, растворимы не полностью при $65\text{ }^\circ\text{C}$.

Тройная сополимеризация АН с МА и ИК сомономерами в CO_2 . В качестве итаконовых сомономеров в тройной сополимеризации АН были использованы ИК, **1 - 5**. Результаты представлены в **таблице 2**.

Таблица 2. Сополимеризация **АН** с **МА** и итаконатами, 65 °С, 29 мл **АН**, 10 часов, 300 мг АИБН, объем реактора 80 мл.

№ п.п.	сомоно мер	исходный состав, мол. %			выход, %	состав продукта (ЯМР)		M _n ×10 ³ (ГПХ)	PD (ГПХ)
		АН	МА	сомоно мер		МА	сомоно мер		
1	—	98	2	—	80.1	1.9	—	33.8	3.11
2	ИК	97	2	1	81.0	1.8	0.8	37.3	3.13
3	ИК (изм.)	97	2	1	78.3	1.8	1.2	31.5	3.02
4	1	97	2	1	73.0	1.7	1.3	34.8	2.85
5	2	97	2	1	83.9	1.8	1.2	32.3	2.88
6	3	97	2	1	74.3	1.8	1.2	33.5	3.18
7	4	97	2	1	74.7	1.6	0.8	36.6	3.00
8	5	97	2	1	72.3	1.8	1.2	35.2	3.65

Из полученных данных можно сделать следующие выводы.

А. Как и в случае **МА**, итаконные сомономеры хорошо внедряются в полимерную цепь, а выход сополимера оказывается достаточно высоким. Некоторым особняком стоит сополимеризация с **ИК**. **ИК** не полностью растворяется в исходной реакционной смеси, поэтому сополимеризация с обычной кристаллической итаконной кислотой позволяет получить полимер с относительно низким ее содержанием (таблица 2, № 2). Однако, в том случае, когда мы берем предварительно измельченную **ИК** (таблица 2, № 3), внедрение **ИК** оказывается соизмеримым с внедрением моноэфиров **1**, **2** и **3**. Также понижено внедрение плохо растворимого в исходной смеси амида **4**. Что касается амида **5**, то он хорошо внедряется в полимер даже без предварительного измельчения, несмотря на то, что полностью не растворяется в исходной реакционной смеси.

Б. Существенным отличием полимеризации тройных смесей от двойной и гомополимеризации является тот факт, что внедрение итаконата заметно замедляет скорость процесса. Как следствие, это приводит к более плавному выделению тепла, а температуру реакции удастся легче контролировать. В результате, полидисперсность тройных сополимеров, полученных в ходе настоящей работы, оказывается даже ниже,

чем полидисперсность гомополимера, синтезированного в аналогичных условиях (таблица 2, №№ 3, 4, 5, 7).

Обобщая результаты по тройной сополимеризации, необходимо отметить, что нам удалось подобрать условия получения тройных сополимеров с весьма удовлетворительными выходами в 75-80% и выше. Выход полимера в расчете на реакционный объем получается в 2 – 3 раза выше, чем в случае проведения полимеризации АН в растворе или в суспензии. Использование CO_2 позволяет легко отделить продукт от реакционной среды, в отличие, например, от воды или ДМФА, что является преимуществом CO_2 по сравнению с обычными средами.

Также важно, что молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров близки к соответствующим параметрам сополимеров, применяемых при промышленном синтезе углеродного волокна. Молекулярно-массовые характеристики можно изменять при необходимости за счет варьирования температуры, концентрации сомономеров, соотношения АН/АИБН.

ДСК-исследование сополимеров, полученных в CO_2 . Эффективность внедрения сомономеров в ПАН-сополимер была проанализирована в аспекте их влияния на термическое поведение сополимеров. На рис. 4 и 5 представлены ДСК-профили гомополимера ПАН (таблица 1, № 11), двойного сополимера (таблица 2, № 1) и тройных сополимеров (таблица 2, №№ 3 - 8), сделанные при скоростях нагревания 5К/мин и 20К/мин, соответственно. Гомополимер демонстрирует узкий пик тепловыделения, соответствующий процессу циклизации нитрильных групп. Введение МА смещает максимум пика в высокотемпературную область, однако процесс тепловыделения остается при этом достаточно резким. Кислотные сомомеры уширяют экзотермический пик, делая его пологим. Использование производных ИК также эффективно, как и использование самой ИК, ДСК-профили тройных сополимеров обладают близкими характеристиками.

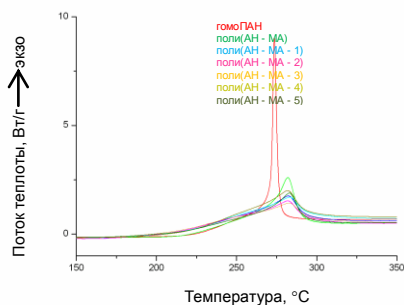


Рис. 4. ДСК гомоПАН и ПАН-сополимеров, полученные в атмосфере N_2 , скорость нагрева 5 К/мин.

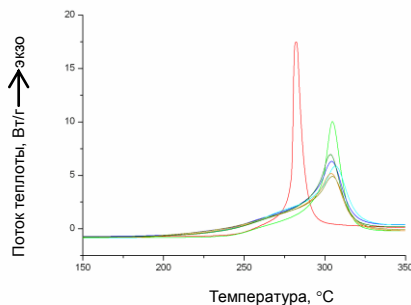


Рис. 5. ДСК гомоПАН и ПАН-сополимеров, полученные в атмосфере N_2 , скорость нагрева 20 К/мин.

Изучение сополимеров методом SEM. Методом SEM была исследована морфология частиц полимеров, полученных в CO_2 . На **рис. 6а - 6с** представлены SEM-изображения гомополимера (**таблица 1**, № 11), двойного сополимера АН с МА (**таблица 2**, № 1) и тройного сополимера АН с МА и 2 (**таблица 2**, № 5). Как видно из рисунков, получаемые полимеры представляют собой достаточно правильные частицы, с узкодисперсным распределением по размеру, с диаметром порядка 1 мкм.

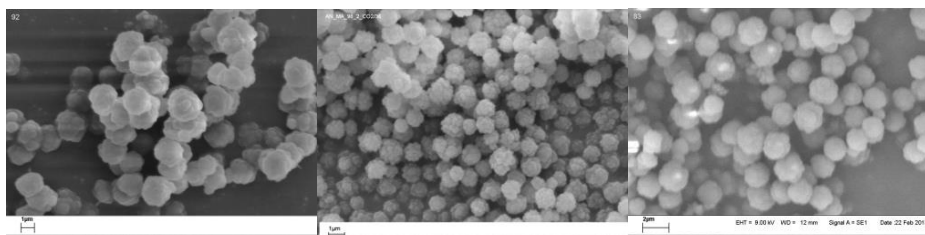


Рис. 6а.

Микрофотография
гомополимера

ПАН (**таблица 1**,
№ 11)

Рис. 6б.

Микрофотография
двойного

сополимера
(**таблица 2**, № 1)

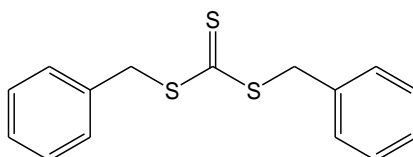
Рис. 6с.

Микрофотография
тройного

сополимера
(**таблица 2**, № 5)

Изучение полимеризации АН в среде CO_2 в присутствии дибензилтретиокарбоната. Метод RAFT-полимеризации (reversible addition fragmentation chain transfer) позволяет получать полимеры с узким молекулярно-массовым распределением. Для этого в реакционную среду вводят т.н. RAFT-реагенты, способные обратимо перехватывать растущие макрорадикалы. Методом RAFT-полимеризации в растворе ранее были получены узкодисперсные олигомерные

ПАН в ДМФА. Однако синтез **ПАН** в среде CO_2 в присутствии RAFT-реагентов в литературе не был описан. В данной работе исследована возможность осуществления RAFT-полимеризации **АН** в среде CO_2 и проведено сравнение характеристик полимеров, полученных RAFT-полимеризацией и обычной осадительной полимеризацией в среде CO_2 (таблица 3). В качестве RAFT-реагента использовался дибензилтритиокарбонат (**БТК**). Эксперимент № 1 был выполнен без **БТК**, эксперимент № 2 - с теми же загрузками реагентов, но с **БТК**.



БТК

Таблица 3. Сопоставление характеристик гомо**ПАН**, полученного в среде CO_2 в отсутствии и в присутствии **БТК** (объем ячейки 70 мл, 80°C , 4 ч, 4.95 мл **АН**).

№	АН , моль	AIBN , моль	БТК , моль	конв., %	$M_n \times 10^3$	PD
1	7.56×10^{-2}	8.54×10^{-5}	–	71	55.2	3.39
2	7.56×10^{-2}	8.54×10^{-5}	7.7×10^{-4}	64	2.7	1.37

Полученные полимеры были охарактеризованы методом ^1H ЯМР. Отличие образцов № 1 и № 2 в таблице 3 состоит в наличии сигналов бензильной группы в образце № 2. Это является подтверждением того, что **БТК** выполняет роль переносчика цепи в полимеризации в CO_2 .

Мы показали, что введение **БТК** приводит к драматическому падению молекулярной массы гомополимера, поэтому, вероятно, использование этого подхода для контроля молекулярно-массового распределения малоперспективно.

Таким образом, в настоящей работе впервые осуществлена сополимеризация **АН** с **МА** и **ИК**, а также с ее моноэфирами и моноамидами, в среде CO_2 . Процесс протекает с практически количественным внедрением сомономеров, с хорошими выходами сополимеров (~ 80 %). Полимеризация проводится с большой объемной долей мономера (~ 40 об. %), что позволяет более эффективно (в 2 – 3 раза)

использовать реакционный объем, чем при проведении полимеризации в растворе. Сополимеризация проводится без добавления поверхностно-активных стабилизаторов, при этом продукт получается в виде мелкодисперсного порошка, состоящего из частиц правильной формы, что облегчает его очистку и дальнейшую работу с ним. Отсутствие стабилизаторов позволяет получать чистый продукт, а молекулярно-массовые и термохимические характеристики позволяют использовать полученные ПАН-сополимеры в качестве ПАН-прекурсоров для УВ.

2. Изучение каталитической активности органических оснований и фосфатов РЗМ в полимеризации лактидов.

В настоящей работе сделан акцент на получение полилактидов, пригодных для медицинского применения, т.е. не содержащих в своем составе остатков органических растворителей и металлов.

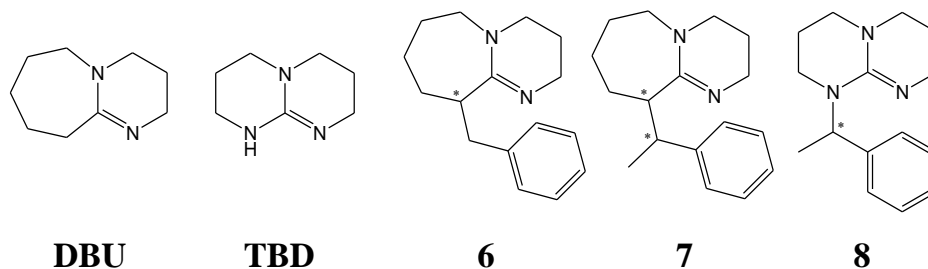
СК-СО₂ наиболее часто используется в качестве альтернативной среды для замены обычных органических растворителей в различных процессах. Однако СК-СО₂ не может быть использован для замены СН₂Сl₂ или ТГФ в растворной полимеризации лактида, поскольку лактид не растворяется в нем. Поэтому в качестве реакционной среды мы рассматривали другие доступные и нетоксичные растворители, а именно, СНF₃ (Т_с 26 °С, Р_с 48 атм) и СНСlF₂ (Т_с 96 °С, Р_с 49 атм).

В настоящее время идея применения органических катализаторов для получения не содержащих остатков металлов полиэфиров активно развивается. Перспективным классом органических катализаторов для полимеризации лактидов являются органические основания. Например, **TBD** (см. ниже) продемонстрировал активность в полимеризации лактида, сопоставимую с металлоорганическими катализаторами. В то же время, применение органических оснований для полимеризации лактидов еще не было исследовано в СК средах, - исследования проводились в обычных растворителях - СН₂Сl₂, СНСl₃, ТГФ.

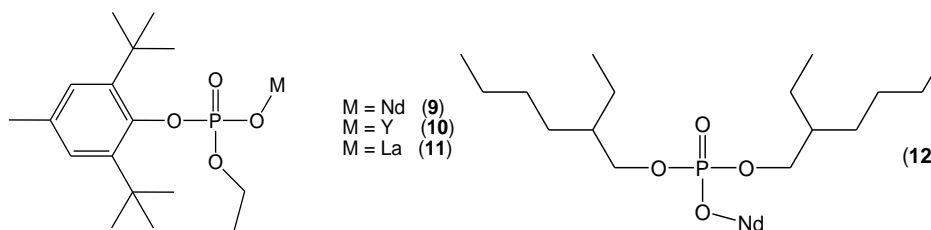
В данной работе были исследованы органические катализаторы для полимеризации лактидов в альтернативных средах - амидиновые (1,8-диазабициклоундец-7-ен (**DBU**), его производные) и гуанидиновые (1,5,7-триазабицикло[4.4.0]дец-5-ен (**TBD**), его производные) основания. Примененные альтернативные среды – СНF₃, СНСlF₂ являются газами в нормальных условиях и полностью удаляются из продукта полимеризации.

Известно, что **DBU** менее активен в полимеризации лактидов, чем **TBD**, на два порядка, также эти основания проявляют слабую стереоселективность в полимеризации DL-лактида. Стереоселективность определяется вероятностью образования новой изо-диады в процессе присоединения мономера к растущей полимерной цепи, обозначается символом P_i и может быть рассчитана из спектров ЯМР полимера.

В настоящем исследовании мы стремились увеличить стереоселективность процесса полимеризации DL-лактида созданием хирального центра в молекуле катализатора. Мы также полагали, что при использовании рацемической смеси полученных модифицированных катализаторов (т.е. не разделенной предварительно на энантиомеры), процесс полимеризации DL-лактида будет идти независимо для каждого энантиомера. Для этого были синтезированы замещенные **DBU** и **TBD**: 6-бензил-**DBU** (**6**), 6-(1-фенилэтил)-**DBU** (**7**), 5-(1-фенилэтил)-**TBD** (**8**).



Помимо органических катализаторов, в настоящей работе в полимеризации DL-лактида был исследован катализ на органических фосфатах РЗМ - Nd, Y, La (**9**, **10**, **11**). Известно, что коммерчески доступный бис-(2-этилгексил)-фосфат неодима, а также синтетически доступные липофильные ионолфосфаты РЗМ, показали высокую активность в стереоселективной полимеризации бутадиена-1,3. Исследования каталитической активности данных соединений в полимеризации лактида были выполнены как в органическом растворителе - толуоле, так и в СК- CHF_3 .



Растворимость DL-лактида и полилактида в реакционной среде.

Растворимость DL-лактида в CHF_3 и в CHClF_2 в условиях реакции (40 °С, 155 атм в CHF_3 , 40 °С, 324 атм в CHClF_2) была изучена с помощью оптической ячейки высокого

давления. Было найдено, что в обоих случаях растворимость DL-лактида составляет более 1 г на 52.5 мл раствора (объем реакционной ячейки). Таким образом, было установлено, что как для CHF_3 , так и для CHClF_2 полимеризация начинается гомогенно.

Растворимость поли-L-лактида и поли-DL-лактида в CHF_3 и CHClF_2 изучена в литературе, известно, что CHF_3 является плохим растворителем для DL-полилактида при давлениях порядка 300 атм, тогда как CHClF_2 является хорошим растворителем в широком интервале давлений.

Изучение активности амидиновых и гуанидиновых оснований в полимеризации лактида. Полимеризация лактидов на **6**, **7** и **8** была исследована как в обычных растворителях, так и в CHF_3 и CHClF_2 . Результаты представлены в **таблице 4**.

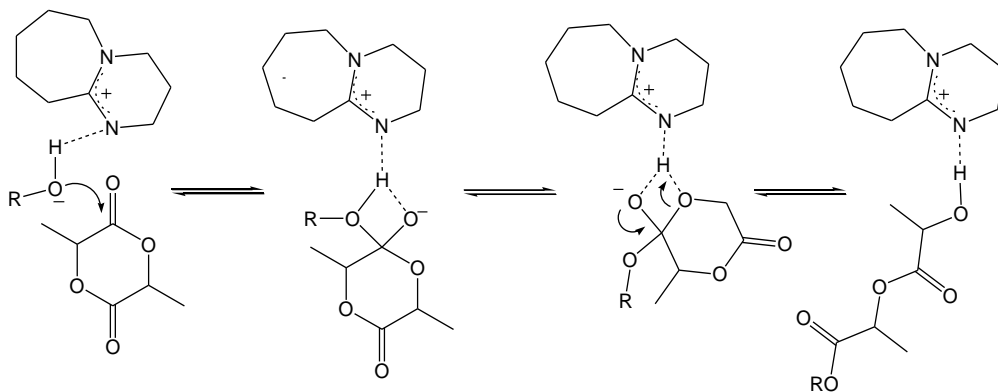
На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы. **DBU** проявляет высокую активность в данных растворителях, при 40 °С конверсия в CHF_3 составляет 87 %, а при 80 °С - 89 %. Более высокая конверсия в толуоле и хлористом метиле обусловлена в 7 раз более высокой концентрацией исходного мономера в растворе. Принимая во внимание лишь незначительное увеличение конверсии в CHF_3 при повышении температуры от 40 °С до 80 °С, можно предположить, что положительным фактором в реакции полимеризации в CHF_3 является образование нерастворимых частиц полимера. Достигнув критической массы в ходе роста, макромолекулы полилактида осаждаются из раствора, в растворе после этого в системе практически не остается инициатора и полимеризация прекращается, не достигая количественной конверсии мономера. В среде CHClF_2 фактор образования нерастворимого полимера перестает играть значительную роль, поскольку полилактид растворяется в данном растворителе лучше, чем в CHF_3 . Реакция при этом сильно замедляется, конверсия падает с 87 % до 45 %.

6 проявил низкую активность: в CH_2Cl_2 при комнатной температуре, конверсия составила всего 9 %, а при 80 °С в толуоле - 56 %. Реакция в среде CHF_3 при 80 °С привела практически к такой же конверсии, несмотря на меньшую концентрацию исходного мономера в ячейке.

Таблица 4. Полимеризация лактидов на органических основаниях, $[\text{мономер}]_0 : [\text{nBuOH}]_0 : [\text{катализатор}]_0 = 100 : 1 : 1$.

№ п.п.	мономер	р-тель	$[\text{мономер}]_0$, моль/л	T, °C	время, ч	$M_n \times 10^3$ (ГПХ)	PD	конв, % (ЯМР).	P_i
DBU									
1	DL	CH ₂ Cl ₂	0.992	40	4	11.4	1.3	~ 100	0.61
2	DL	C ₆ H ₅ CH ₃	0.992	80	4	2.3	3.2	~ 100	0.42
3	DL	CHF ₃	0.132	40	6	12.0	1.8	87	0.59
4	DL	CHF ₃	0.132	80	6	12.3	2.2	89	0.56
5	DL	CHClF ₂	0.132	40	6	8.7	1.6	45	0.65
6	L	CHF ₃	0.132	80	6	5.7	1.6	69	–
7	L	CHF ₃	0.265	80	9	16.0	1.7	49	–
6									
8	DL	CH ₂ Cl ₂	0.992	RT	24	н.д.	н.д.	9	н.д.
9	DL	C ₆ H ₅ CH ₃	0.992	80	4	8.5	1.4	56	0.49
10	DL	CHF ₃	0.132	80	6	10.1	1.8	50	0.60
7									
11	DL	C ₆ H ₅ CH ₃	0.992	80	4	н.д.	н.д.	23	н.д.
12	DL	CHF ₃	0.132	40	4	7.7	2.1	58	0.59
TBD									
13	DL	CH ₂ Cl ₂	0.992	RT	1	12.8	1.2	~ 100	0.59
14	DL	CH ₂ Cl ₂	0.992	- 20	1	11.0	1.4	~ 100	0.60
15	DL	CHF ₃	0.132	40	1	15.8	2.5	78	0.58
8									
16	DL	CH ₂ Cl ₂	0.992	20	3.5	8.5	1.3	91	0.66
17	DL	CH ₂ Cl ₂	0.992	40	3.5	10.6	1.3	94	0.59
18	DL	CH ₂ Cl ₂	0.992	- 20	5	8.0	1.4	~ 100	0.76
19	DL	CHF ₃	0.132	40	3.5	6.2	1.4	55	0.63

Снижение каталитической активности производных **DBU** объясняется кинетическим затруднением доступа к каталитическому центру, увеличение основности из-за введения электронодонорных заместителей должно быть небольшим и не играет существенной роли. Механизм реакции полимеризации лактида на **DBU** не изучен достоверно, однако на основании данных литературы для **DBU** и его производных можно предложить следующую схему.



Из оснований класса гуанидинов были исследованы **TBD** и **8**. Из полученных данных ясно, что **TBD** проявляет высокую активность в CH_2Cl_2 даже при $-20\text{ }^\circ\text{C}$.

8 оказался менее активен, так, при $20\text{ }^\circ\text{C}$ конверсия не достигает 100 % даже за 3.5 часа. Более высокая активность незамещенного **TBD** объясняется наличием атома водорода при атоме азота в его молекуле, водородная связь с кислородом лактида способствует раскрытию циклического мономера.

Обобщая результаты, полученные на органических катализаторах в полимеризации лактидов, следует отметить, что даже без предварительной оптимизации процесс вполне успешно протекает в среде СК- CHF_3 . Препаративный результат состоит в получении после сброса давления поли-DL-лактида в виде вспененной массы, т.е. аморфного полимера. Продукт полимеризации L-лактида представляет собой легко измельчаемую в порошок массу, ввиду высокой степени кристалличности поли-L-лактида.

Изучение стереоселективности полимеризации DL-лактида на органических катализаторах. По литературным данным, **DBU** и **TBD** проявляют слабую стереоселективность в полимеризации DL-лактида ($P_i \sim 0.6$) в CH_2Cl_2 при комнатной температуре. В настоящей работе изучена стереоселективность данного процесса при различных температурах в альтернативных растворителях - CHF_3 и CHClF_2 . Результаты представлены в **таблице 4**.

Полимеризацию в СК средах с **DBU** проводили при $40\text{ }^\circ\text{C}$ и при $80\text{ }^\circ\text{C}$. Для сопоставления процесс был также проведен в обычных органических растворителях - CH_2Cl_2 при $40\text{ }^\circ\text{C}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ при $80\text{ }^\circ\text{C}$.

Значение P_i меньше 0.5 для полимеризации DL-лактида в толуоле при 80 °C свидетельствует о процессе переэтерификации полиэфира после полной конверсии мономера, часть изо-диад при этом превращается в синдио-диады. Другая возможность снижения степени изотактичности полимера - эпимеризация мономера - по данным литературы, для **DBU** при комнатной температуре не характерна. Для исключения такой возможности была определена степень изотактичности поли-L-лактида, полученного из L-лактида при 80 °C в среде CHF_3 с **DBU**, которая составила практически 100 %.

Из значения P_i для реакции в толуольном растворе видно, что переэтерификация начинает играть существенную роль при 80 °C. Относительное увеличение стереоселективности P_i для реакции в CHClF_2 обусловлено общим уменьшением скорости реакции и уменьшением влияния переэтерификации при невысокой конверсии мономера.

Полимеризация с **6** и **7** была проведена с целью увеличения стереоселективности процесса путем введения в молекулу **DBU** объемного фрагмента, затрудняющего конформационные переходы и приводящего к появлению планарной хиральности (**6**), а также путем введения группы, содержащей стереоцентр (**7**). Так же, как и в случае катализа **DBU**, в толуоле при высокой температуре происходит переэтерификация и вследствие этого уменьшение степени тактичности полимера. В CHF_3 из-за выхода макромолекул из зоны реакции и образования нерастворимой фазы переэтерификация затруднена и наблюдается такая же стереоселективность, как и при катализе **DBU**.

Таким образом, **6** и **7** не проявляют повышенной стереоселективности в полимеризации DL-лактида по сравнению с **DBU** и не дают выигрыша по скорости процесса.

Для **8** была обнаружена более высокая стереоселективность, чем для остальных изучаемых оснований. В отличие от ахирального **TBD**, проявляющего невысокую стереоселективность в полимеризации DL-лактида, молекула **8** содержит асимметрический атом углерода. В литературе описаны случаи проявления высокой стереоселективности в полимеризации DL-лактида на ахиральных катализаторах, например - фосфазенах. Стереоконтроль полимеризации при этом определяется конфигурацией последнего внедренного в растущую цепь мономера (т.н. chain-end

control). В случае **8**, ввиду наличия близко расположенного к реакционному центру хирального центра, можно предположить осуществление стереоконтроля процесса по конфигурации последнего внедренного звена в полимерную цепочку (chain-end control) в сочетании с контролем по конфигурации катализатора (т.н. site-control).

В целом, стереоселективность полимеризации DL-лактида в среде СК-CHF₃ выше, чем в CH₂Cl₂ или в C₆H₅CH₃, что объясняется затруднением реакции переэтерификация из-за выхода макромолекул из зоны реакции и образования нерастворимой фазы, в отличие от гомогенной растворной полимеризации.

Полимеризация лактидов на органических фосфатах Nd, Y, La. Кроме органических катализаторов, в реакции полимеризации DL-лактида были исследованы в качестве катализаторов ионолэтилфосфаты Nd, Y, La.

Известно, что каталитические системы на основе 2-этилгексилфосфата **Nd** (на практике единственный доступный липофильный фосфат **Nd**) могут быть использованы в полимеризации ацетилена, **АН**, метилметакрилата, стирола, а также в сополимеризации диоксида углерода с эпихлоргидрином, в блок-сополимеризации изопрена с эпихлоргидрином. Недавно были получены и успешно использованы для полимеризации сопряженных диенов липофильные фосфаты РЗЭ нового класса - ионолэтилфосфаты. Данные органические фосфаты содержат жесткий и объемный анион и обладают такими достоинствами, как легкость получения (синтез может быть осуществлен в воде), отсутствие олигомеризации в растворе по сравнению с 2-этилгексилфосфатами, легкость выделения в кристаллическом безводном состоянии, растворимость в углеводородах.

В настоящей работе была исследована полимеризация дилактида на каталитической системе дилактид/фосфат/[Et₃Al]/[i-PrOH] = 100/1/2/1, где в качестве фосфата были использованы ионолэтилфосфаты **Nd**, **Y**, **La**. Ввиду отсутствия олигомеризации в растворе, мы рассчитывали на более высокую каталитическую активность данных соединений по сравнению с олигомерным коммерческим 2-этилгексилфосфатом **Nd**.

Процесс вначале был изучен в толуоле, а затем в среде CHF₃. Результаты экспериментов представлены в **таблице 5**.

Таблица 5. Результаты полимеризации DL-лактида на комплексах **9** - **12**.

№	комплекс	T, °C	среда	[мономер] ₀	конверсия (ЯМР), %	M _n ×10 ⁻³ (ГПХ)	M _w /M _n (ГПХ)
1	11	80	C ₆ H ₅ CH ₃	1.543	>99	8.2	1.3
2	9	80	C ₆ H ₅ CH ₃	1.543	>99	8.3	1.2
3	12	80	C ₆ H ₅ CH ₃	1.543	85	6.6	1.1
4	10	80	C ₆ H ₅ CH ₃	1.543	75	6.5	1.1
5	11	60	C ₆ H ₅ CH ₃	1.543	>99	7.0	1.1
6	9	60	C ₆ H ₅ CH ₃	1.543	75	4.7	1.2
7	11	60	CHF ₃	0.132	91	8.9	1.8

Комплексы **9** и **11** проявляют высокую активность в полимеризации лактида (практически количественная конверсия при 80 °C в толуоле), в отличие от **10** и **12**. Понижение температуры до 60 °C выявляет разницу в активности комплексов **9** и **11**.

Молекулярная масса синтезированных полимеров приблизительно линейно зависит от конверсии, а при более низкой температуре и в менее активных процессах с неполной конверсией образуются более узкодисперсные полимеры, что свидетельствует о близком к «живому» характере протекания процесса.

Таким образом, CHF₃ является подходящей заменой классических органических растворителей для полимеризации лактида. В CHF₃ можно проводить катализ не только на органических основаниях, но и на активных металлоорганических комплексах.

Совокупность полученных результатов показывает, что в таких средах, как суб- и сверхкритические CO₂ и CHF₃, органические реакции радикальной полимеризации (сополимеризации) акрилонитрила и полимеризации с раскрытием цикла (ring-opening polymerization) лактидов протекают эффективно.

Это открывает перспективы разработки новых, отвечающих требованиям «зеленой химии» технологических схем.

Выводы.

1. Проанализированы границы применимости сверхкритических сред для синтеза актуальных полимеров - полилактида и сополимеров акрилонитрила.

2. Впервые синтезированы в среде CO_2 сополимеры акрилонитрила, удовлетворяющие требованиям, предъявляемым к прекурсорам углеродного волокна:

- Разработан синтез сополимеров акрилонитрила в среде CO_2 , оптимизированы условия его проведения по температуре, загрузке мономера, количеству инициатора, времени процесса.

- Получены сополимеры акрилонитрила с рядом моноэфиров и моноамидов итаконовой кислоты в среде CO_2 и диметилсульфоксида.

- Показано, что сополимеры акрилонитрила, полученные в среде CO_2 без добавления стабилизаторов, имеют сферическую морфологию с размером частиц порядка 1 мкм.

3. Изучены альтернативные методы полимеризации лактида:

- Проведено сравнительное исследование полимеризации лактидов под действием органических, не содержащих металлов, катализаторов, в сверхкритических и классических органических растворителях.

- Показано, что использование фреонов в полимеризации лактида является предпочтительным по сравнению с хлористым метиленом и толуолом в аспекте выхода полимера, стереоселективности полимеризации, выделения продукта.

- Разработаны каталитические системы полимеризации лактида на основе солеобразных липофильных нелигандных органических ионолэтилфосфатов Nd, Y, La, как в толуоле, так и в сверхкритическом CHF_3 .

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях.

1. Е.В. Черникова, З.А. Потеряева, С.С. Беляев, И.Э. Нифантьев, А.В. Шляхтин, Ю.В. Костина, А.С. Черевань, М.Н. Ефимов, Г.Н. Бондаренко, Е.В. Сивцов. Контролируемый синтез полиакрилонитрила с помощью псевдоживой радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи и его термическое поведение. // *Высокомолекулярные соединения, серия Б*, 2011, т. 53, №7, с. 1119 - 1132.
2. Ilya E. Nifant'ev, Alexander N. Tavtorkin, Andrei V. Shlyakhtin, Sof'ya A. Korchagina, Inna F. Gavrilenko, Natalya N. Glebova and Andrei V. Churakov. Easily accessible, hydrocarbon-soluble, crystalline, anhydrous lanthanide (Nd, La, and Y) phosphates prepared in water: synthesis from bulky ionol ethyl phosphoric acid and use in butadiene and DL-dilactide polymerization. // *Dalton Trans.*, 2013,42, 1223-1230.
3. Andrei V. Shlyakhtin, Dmitrii A. Lemenovskii and Ilya E. Nifant'ev. Thermal behaviour of the copolymers of acrylonitrile with methyl acrylate and itaconic acid or its derivatives. // *Mendeleev Commun.*, 2013, 23, 277–278.
4. А. В. Шляхтин, И. Э. Нифантьев, Д. А. Леменовский, Д. П. Крутько, В. В. Багров, П. С. Тимашев, В. К. Попов, В. Н. Баграташвили. Изучение морфологии сополимеров акрилонитрила с метилакрилатом и итаконовой кислотой, а также с ее производными, полученных в среде сверхкритического диоксида углерода. // *Сверхкритические флюиды: Теория и практика*. Принята в печать.
5. Andrei V. Shlyakhtin, Ilya E. Nifant'ev, Vladimir V. Bagrov, Dmitrii A. Lemenovskii, Aleksander N. Tavtorkin and Peter S. Timashev. Synthesis of polyacrylonitrile copolymers as potential carbon fibre precursors in CO₂. // *Green Chemistry*, 2014. DOI: 10.1039/c3gc41677a
6. А. В. Шляхтин, И. Э. Нифантьев, Д. А. Леменовский, В. К. Попов. Синтез ПАН-прекурсоров для углеволокна методом радикальной полимеризации в среде СК-СО₂. VII Научно-практической конференции с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации». 16 - 21 сентября 2013, Зеленоградск, Калининградская обл. Тезисы докладов, с. 110.