

УДК 677.044.224

Д.Г. Милославский, Е.М. Готлиб, Р.А. Ахмедьянова, **А.Г. Ликумович**, Д.М. Пашин

# О КАРБОНИЗАЦИИ ЭПОКСИДИРОВАННЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ И ИССЛЕДОВАНИИ СВОЙСТВ ПОЛУЧАЕМЫХ ЦИКЛОКАРБОНАТОВ\*

(Казанский национальный исследовательский технологический университет)

*Обобщены литературные данные по получению циклических карбонатов на основе эпоксидсодержащих растительных масел. Проведен анализ влияния давления, температуры, типа и концентрации каталитического комплекса на процесс карбонизации различных видов растительных масел. Проанализированы методы оценки свойств получаемых циклокарбонатов.*



**Милославский Дмитрий Геннадьевич** –

к.т.н., м.н.с. кафедры технологии синтетического каучука (ТСК) КНИТУ.

Область научных интересов: эпоксидирование непредельных соединений. Химия растительных масел – получение на основе растительных масел продуктов с кислородсодержащими функциональными группами и использование последних в качестве сырья для синтеза полимеров или в других областях.

E-mail: basding@mail.ru



**Готлиб Елена Михайловна** –

д.т.н., проф. кафедры ТСК КНИТУ, Заслуженный деятель науки Республики Татарстан.

Область научных интересов: разработка методов модификации линейных и сетчатых полярных полимеров и каучуков. Изучение процессов отверждения эпоксидных полимеров аминами.

E-mail: egotlib@yandex.ru



**Ахмедьянова Раиса Ахтямовна** –

д.т.н., проф. кафедры ТСК КНИТУ, Заслуж. деятель науки Республики Татарстан, Почетный работник высш. проф. образования РФ.

Область научных интересов: разработка теоретических и практических основ создания новых и совершенствования действующих процессов нефтехимического синтеза, в том числе производств диеновых мономеров для синтетических каучуков.

E-mail: achra@kstu.ru



**Пашин Дмитрий Михайлович** –

д.т.н., проф., ген. директор центра трансфера технологии, Заслуж. деятель науки Республики Татарстан.

Область научных интересов: разработка теоретических основ создания новых композиционных материалов с регулируемым комплексом свойств.

E-mail: d\_pash16@mail.ru

**Ключевые слова:** циклокарбонаты, эпоксидированные растительные масла, диоксид углерода, четвертичные аммониевые соли, тетрабутиламмоний бромид

## ВВЕДЕНИЕ

В литературе описаны различные направления использования пятичленных циклических карбонатов (ЦК) [1-3].

Особое внимание уделяется получению на основе ЦК различных полимеров [1,2], среди которых наибольший интерес представляют, так называемые, неизоцианатные полиуретаны (НПУ). Согласно [3], НПУ, если сравнивать их с класси-

\* Обзорная статья

ческими полиуретанами, характеризуются рядом преимуществ. К ним относятся лучшие адгезионные показатели, определяемые наличием гидроксильной группы при  $\beta$ -углеродном атоме уретановой группировки, термостабильность и устойчивость в средах неполярных растворителей.

Актуальность перехода к «зеленым технологиям», в частности, к использованию нетоксичного возобновляемого сырья на основе продуктов растительного происхождения вводит в круг интересных объектов исследования циклические карбонаты на основе эпоксициклических растительных масел (ЭРМ). Их получение связано с применением диоксида углерода (ДУ), утилизация которого имеет важное практическое значение. Во многом это определяется ростом объема выбросов ДУ в атмосферу (основная причина «глобального потепления»). Так, потребление ДУ в крупнотоннажных процессах составляет в настоящее время приблизительно 110 млн. т, что не превышает 1%

ежегодного выброса его в атмосферу [4].

В связи с этим, представляет интерес обобщение литературных данных, посвященных получению циклических карбонатов на основе растительных масел с эпоксидными группами и основного парникового газа – диоксида углерода.

Пионерами в области синтеза циклических карбонатов на базе эпоксициклических растительных масел (ЦКЭРМ), а также их использования при получении неизоцианатных полиуретанов, можно считать *Tamami* с коллегами, представивших миру свои исследования в 2004 г. [5].

Используя в качестве субстрата высококипящий продукт – эпоксициклическое соевое масло (ЭСМ), исследователи [5] осуществили при атмосферном давлении классическую реакцию эпоксициклического соединения с диоксидом углерода [4], катализируемую тетрабутиламмоний бромидом (ТБАБ) (схема 1).

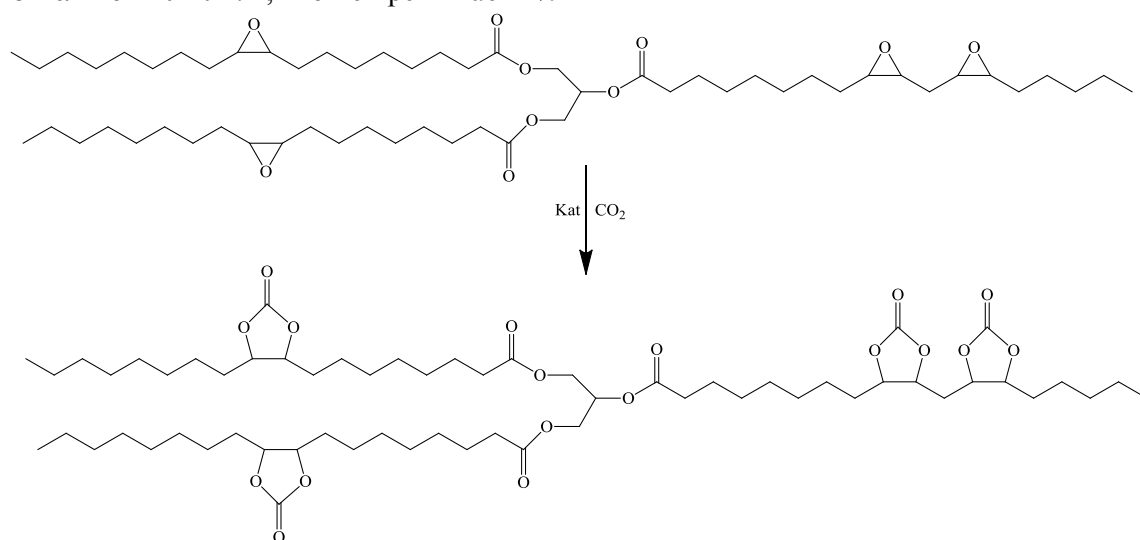


Схема  
Scheme

Конверсия эпоксидных групп (ЭГ) 94% [5] была достигнута в течение 3 суток при 110 °С и дозировке катализатора – 5% мольн. в расчете на эпоксидные группы масла.

Образование циклокарбонатных групп (ЦКГ) сопровождалось значительным увеличением межмолекулярного взаимодействия, о чем наглядно свидетельствует рост вязкости исходного масла примерно в 30 раз (от 0,45 до 13,2 Па·с при 25 °С).

Следующая в хронологическом аспекте работа, направленная на изучение процесса карбонизации ЭРМ, проведена *Javni* с коллегами [6]. В [6] было рассмотрено влияние на процесс карбонизации ЭСМ трех факторов: концентрации каталитического комплекса (ТБАБ, от 1,25 до 5,00% мольн.), давления (от атмосферного до 5,65 МПа) и температуры (от 110 до 180 °С).

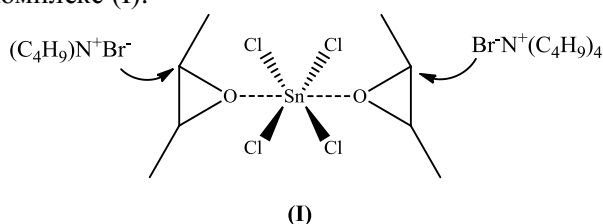
В качестве оптимальных представлены следующие условия: давление – 1,03 МПа, температура – 140 °С, концентрация ТБАБ – 2,5% мольн., при которых за 23 ч была достигнута конверсия ЭГ масла ~ 96% (динамическая вязкость продукта (далее вязкость) при 25 °С – 32 Па·с).

*Javni*, сопоставляя результаты карбонизации ЭСМ при атмосферном давлении и температуре 110 °С, полученные его группой, и данные, представленные *Tamami* [5], предположил, что опубликованные *Tamami* результаты по достижению конверсии 94% ошибочны. В основу такого предположения легло сравнение данных по конверсии ЭГ, полученных методом ИК-спектроскопии (применяемого *Tamami*) и титриметрическим методом (100 и 78% соответственно), пока-

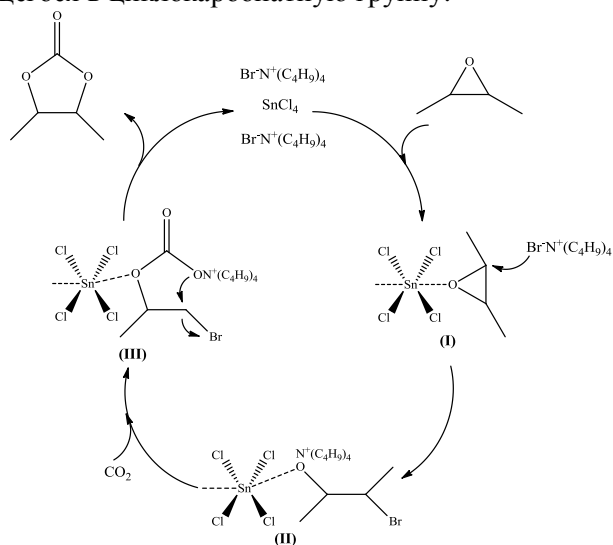
завшее, что химический метод дает более точные результаты [6]. *Javni* отметил, что вязкость продукта с 94%-ой конверсией ЭГ, полученного *Tamati* за 3 сут [5], соответствует продукту, полученному его группой за 50 ч, при этом конверсия ЭГ составила 63%.

*Li* с коллегами [7] для карбонизации ЭСМ предложена каталитическая система на основе смеси кислоты и основания Льюиса ( $\text{SnCl}_4$  и ТБАБ, взятых в мольном соотношении 1 : 3) и показано повышение эффективности карбонизации при использовании ее в сравнении с индивидуальными галогенидами. При оптимальных условиях синтеза (температура 140 °С, давление 1,5 МПа) за 20 ч была достигнута конверсия ЭГ 95%. Также авторы [7] отметили, что ведение синтеза при давлении свыше 1,5 МПа нецелесообразно, поскольку не приводит к росту интенсивности процесса.

Для объяснения наблюдаемого положительного эффекта использования двухкомпонентной каталитической системы авторы [7] приводят следующую схему. Кислотный центр хлорида олова координирует по одной эпоксидной группе двух молекул субстрата, при этом образуется комплекс (I):



Анион брома тетрабутиламмоний бромида атакует атом углерода комплекса (I), при раскрытии которого образуется комплекс (II). Внедрение молекулы диоксида углерода в связь Sn-O комплекса (II) приводит к образованию промежуточного комплекса (III), впоследствии превращающегося в циклокарбонатную группу:



Таким образом, в ходе процесса возможна координация двух эпоксидных групп молекулой  $\text{SnCl}_4$ , и, как следствие, две молекулы ТБАБ взаимодействуют с образующимся комплексом (I).

Кроме ЭСМ, в качестве объекта карбонизации некоторые исследователи рассматривают эпоксилированное льняное масло (ЭЛМ) [8,9].

Индийские исследователи [8] для сравнения свойств НПУ, полученных на основе циклокарбонатсодержащих масел различной функциональности, провели реакцию карбонизации эпоксилированного льняного масла.

Карбонизацию ЭЛМ осуществляли при атмосферном давлении по методике *Tamati* [5]. За 70 ч реакции был получен продукт с вязкостью, почти в 150 раз превышающей вязкость исходного масла (рост с 1,05 до 163 Па·с при 25°С) и молекулярной массой (ММ), превышающей теоретическую почти в 2 раза.

В [9] *Bähr* с коллегами проводили сравнение процессов карбонизации ЭЛМ, катализируемых ТБАБ и гетерогенной системой (4-пирролидинопиридиний йодид на  $\text{SiO}_2$ ), которая хорошо зарекомендовала себя при карбонизации оксидов пропилена и стирола [10].

В случае использования ТБАБ ведение процесса при температуре 140 °С и давлении 3 МПа позволило достичь полной конверсии ЭГ масла менее чем за 10 ч, а при давлении 1 МПа такой же результат достигался почти за 20 ч. Синтез на гетерогенной системе при давлении 3 МПа завершался за 45 ч.

Меньшая эффективность гетерогенной системы авторами [9] объясняется стерическими факторами: при переходе от низших эпоксидов к ЭРМ наблюдается значительное увеличение объема молекулы субстрата, в то же время удельный размер пор носителя остается тем же – 200 м<sup>2</sup>/г). Предполагается, что модификация носителя позволит повысить эффективность гетерогенной системы.

Результаты [9], представленные *Bähr* по карбонизации (как при атмосферном, так и при повышенном давлении) свидетельствуют о более скором достижении значительной конверсии ЭГ льняного масла относительно масла соевого.

Между тем, если рассматривать работы по карбонизации эпоксилированного льняного масла [8,9], обращают на себя внимание приведенные характеристики продуктов реакции. В обеих работах отмечается значительное превышение теоретической ММ продукта, что свидетельствует о протекании побочных реакций. Кроме того, в [9] приводятся данные по содержанию в продукте ЦКГ (26,7% мас.), что ниже теоретически возможного почти в 1,5 раза.