

УДК 678.762.3:541.64

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОПРЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТИОННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ТРИЭТИЛАЛЮМИНИЯ

© 2021 г. В. А. Розенцвет^{1,*}, Н. А. Саблина¹, Д. М. Ульянова¹,
П. М. Толстой², академик РАН И. А. Новаков³

Поступило 12.05.2021 г.

После доработки 12.07.2021 г.

Принято к публикации 26.08.2021 г.

Разработан новый эффективный метод синтеза растворимых термопластичных полимеров изопрена с температурой размягчения в интервале от 73 до 160°C. Метод заключается в проведении реакции катионной полимеризации изопрена в среде хлористого метилена или толуола в присутствии каталитических систем на основе триэтилалюминия в сочетании с *трет*-бутилхлоридом, *трет*-бутилбромидом, 2-хлор-2-метилбутаном или изопропилхлоридом.

Ключевые слова: катионная полимеризация, изопрен, триэтилалюминий, алкилгалогениды

DOI: 10.31857/S2686953521040063

Изопрен является одним из наиболее крупнотоннажных промышленно производимых диеновых мономеров, который применяется для производства эластомеров, термоэластопластов, жидких каучуков и других полимеров [1]. При производстве полимеров изопрена используются, как правило, методы ионно-координационной или анионной полимеризации, исследованию которых посвящено значительное количество публикаций [1, 2]. Значительно меньшее внимание в литературе уделено изучению катионной полимеризации этого мономера. К преимуществам метода катионной полимеризации изопрена относятся высокая скорость процесса, а также возможность получения новых полимеров с уникальными физико-химическими характеристиками. Существенным недостатком метода является высокая вероятность протекания в ходе процесса побочных реакций, приводящих к получению сшитых нерастворимых полимеров, что затрудняет их практическое применение [2–5].

Ранее в работах [6–8] был представлен новый подход к синтезу “катионного” полиизопрена, основанный на проведении процесса полимеризации изопрена под действием галогенидов цинка, ванадия или титана в сочетании с различными агентами передачи растущей цепи. Синтезированные полиизопрены представляют собой растворимые термопластичные полимеры с температурой размягчения в интервале от 100 до 120°C, перспективные для практического применения в клеевых и герметизирующих композициях [8].

Целью настоящей работы является разработка новых эффективных методов получения растворимого “катионного” полиизопрена, в частности, с использованием каталитических систем на основе триэтилалюминия.

Подготовка изопрена, хлористого метилена и толуола, методики проведения полимеризации и измерения молекулярных характеристик полимера (среднемассовая молекулярная масса M_w , полидисперсность M_w/M_n) описаны в работах [6–8]. Алкилгалогениды: *трет*-бутилхлорид, *трет*-бутилбромид, 2-метил-2-хлорбутан и изопропилхлорид с содержанием основного вещества 99.0–99.5% (Aldrich) перегоняли над CaH_2 в токе аргона. Триэтилалюминий (99.5 мас. %, Aldrich) использовали в виде раствора в *n*-гексане без дополнительной очистки. Спектры ^{13}C ЯМР полиизопрена (растворитель CDCl_3) регистрировали на спектрометре Bruker Avance III 400 (Германия) по методике, описанной в работах [6, 7]. Ненасыщенность (H_c) и содержание структурных звеньев в полиизопрене определяли по данным ^{13}C ЯМР-спектров по

¹ Институт экологии Волжского бассейна Российской академии наук – филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Самарского федерального исследовательского центра Российской академии наук, 445003 Тольятти, Россия

² Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, 199034 Санкт-Петербург, Россия

³ Волгоградский государственный технический университет, 400005 Волгоград, Россия

*E-mail: rozentsvet@mail.ru

Таблица 1. Результаты полимеризации изопрена под действием каталитических систем $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ –АГ и некоторые характеристики синтезированных полимеров. Условия полимеризации: концентрации (моль л^{-1}) ТЭА – 0.010, изопрена – 4.0, 20°C; 30 мин

АГ	АГ/ $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, моль/моль	Растворитель	Конверсия изопрена, %	$M_w \times 10^{-3}$, г моль $^{-1}$	M_w/M_n	H_c , мол. %	T_p , °C
ТБХ	150	CH_2Cl_2	98.5	110.1	34.5	45	111
	250	CH_2Cl_2	99.2	23.1	7.5	46	103
	500	CH_2Cl_2	99.9	14.8	7.4	46	90
	50	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	98.8	6.6	5.8	48	76
	150	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	99.4	6.2	5.0	50	73
ТББ	125	CH_2Cl_2	98.6	19.5	7.8	48	95
ХМБ	125	CH_2Cl_2	99.3	96.9	32.3	50	101
ИПХ ^а	250	CH_2Cl_2	98.1	153.6	34.9	40	160

^а Исходная концентрация изопрена 2.0 моль л^{-1} .

методикам работы [7]. Температуру размягчения (T_p) полиизопрена определяли методом “кольцо и шар” по ГОСТ 11506-73.

Известно, что каталитические системы, состоящие из $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и TiCl_4 , являются эффективными катализаторами ионно-координационной полимеризации изопрена, которые обеспечивают получение полиизопрена с содержанием 1,4-*цис*-звеньев на уровне 94–97% [2, 4, 9].

В настоящей работе установлено, что замена тетрахлорида титана на алкилгалогениды (АГ) различного строения приводит к получению эффективных каталитических систем катионной полимеризации изопрена. Как показано в табл. 1, введение в реакционную массу *трет*-бутилхлорида (ТБХ), *трет*-бутилбромида (ТББ), 2-хлор-2-метилбутана (ХМБ) или изопропилхлорида (ИПХ) позволяет проводить катионную полимеризацию изопрена под действием триэтилалюминия (ТЭА) с высокой скоростью до глубоких степеней превращения мономера.

Синтезированные полимеры изопрена, характеристики которых представлены в табл. 1, не содержат в своем составе нерастворимую фракцию (НФ) и растворимы в алифатических, ароматических и хлорсодержащих растворителях. Для исключения образования НФ в полимере процесс полимеризации изопрена необходимо проводить при значительном избытке АГ по отношению к ТЭА. Так, при полимеризации изопрена на каталитической системе ТЭА–ТБХ в среде хлористого метилена растворимый полиизопрен был получен при молярном соотношении ТБХ/ТЭА, равном 150/1 (табл. 1). В случае уменьшения соотношения ТБХ/ТЭА до 100/1 содержание НФ в полученном полимере составило 31.8%, а при соотношении ТБХ/ТЭА, равном 5/1, содержание НФ в полиизопрене составило 80.1%. Схожие ре-

зультаты наблюдали при введении в реакционную массу ТББ и ХМБ в сочетании с триэтилалюминием (табл. 1).

При проведении процесса полимеризации изопрена в среде толуола растворимый полимер был получен при более низком соотношении ТБХ/ТЭА, равном 50/1 (табл. 1). Такое различие, вероятно, можно объяснить протеканием в процессе полимеризации изопрена известной реакции передачи растущей цепи на толуол [2, 4]. Это подтверждается более низкими значениями средних молекулярных масс полиизопрена, синтезированного в среде толуола, по сравнению с полимером, полученным в среде хлористого метилена (табл. 1).

В случае использования каталитической системы ТЭА–ИПХ растворимые полимеры были получены только при пониженной исходной концентрации изопрена, равной 2.0 моль л^{-1} (табл. 1). Другой особенностью реакции катионной полимеризации изопрена на каталитической системе ТЭА–ИПХ явилось наличие индукционного периода процесса, продолжительность которого варьировалась в интервале от 11 до 24 мин в зависимости от соотношения ИПХ к ТЭА. В случае использования третичных алкилгалогенидов (ТБХ, ТББ или ХМБ) в сочетании с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ индукционный период в процессах полимеризации изопрена отсутствует.

Важно отметить, что изучаемые катионные каталитические системы на основе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ характеризуются значительно более высокой активностью при технологически удобных температурах проведения процесса полимеризации (20°C), по сравнению с известными катализаторами на основе галогенидов цинка, ванадия или титана [6–8, 10]. Так, при одинаковых условиях полимеризации в случае использования каталитической

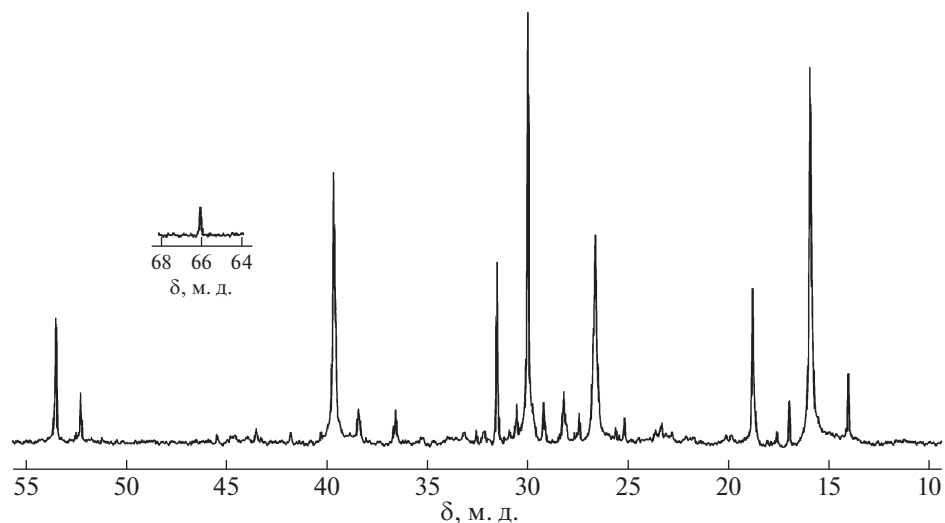


Рис. 1. Алифатическая область ^{13}C ЯМР-спектра полиизопрена, синтезированного в среде хлористого метилена на каталитической системе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3-(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$.

системы $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3-(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ выход полиизопрена составил 98.5–99.9% (табл. 1), в то время как при применении наиболее активной известной системы $\text{TiCl}_4-(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ выход полимера не превышал 70.1% [6, 8].

Следует отметить, что отдельными экспериментами было установлено, что в условиях, указанных в табл. 1, полимеризация изопрена под действием ТЭА в среде хлористого метилена или толуола без добавок АГ в систему не протекает.

Строение синтезированных полимеров изопрена изучено методом ^{13}C ЯМР-спектроскопии (рис. 1). Ненасыщенная часть полимерной цепи полиизопрена, полученного на каталитической системе ТЭА–ТБХ, состоит на 93 мол. % из 1,4-*транс*-звеньев с присоединением звеньев мономера по типу “голова–хвост” (сигналы с химическими сдвигами δ 15.9, 26.6 и 39.7 м. д.), “хвост–хвост” (δ 28.2 м. д.) и “голова–голова” (δ 38.4 м. д.) [7]. Кроме того, полимерная цепь полиизопрена содержит 3 мол. % 1,2-звеньев и 4 мол. % 3,4-звеньев, звенья с 1,4-*цис*-структурой в полиизопрене отсутствуют.

Что касается строения терминальных звеньев полимерной цепи, то на ^{13}C ЯМР-спектре полиизопрена идентифицированы сигналы атомов углерода начальных *трет*-бутильных звеньев (δ 30.0 и 31.5 м. д.), связанных с полимерной цепью полиизопрена, а также двух типов концевых хлорсодержащих звеньев с 1,4-*транс*- (δ 52.3 м. д.) и 4,3-структурой (δ 66.1 м. д.) [6, 7]. Полимеры изопрена, синтезированные на каталитических системах, состоящих из $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ в сочетании с ТББ, ХМБ или ИПХ, по микроструктуре ненасыщенной части полимерной цепи практически не

отличаются от полиизопрена, полученного на системе ТЭА–ТБХ, за исключением иного строения начальных и концевых звеньев макромолекул. На ^{13}C ЯМР-спектрах полиизопрена, синтезированного в среде толуола, обнаружены сигналы с δ 20.9, 125.8, 128.8, 129.6, 129.9, 138.5 и 139.7 м. д., относящиеся к атомам углерода бензильных фрагментов, связанных с полимерной цепью полиизопрена [4]. На спектрах полимера, полученного в среде хлористого метилена, эти сигналы отсутствуют. Присутствие вышеуказанных сигналов на ^{13}C ЯМР-спектрах полиизопрена, синтезированного в среде толуола, подтверждает предположение о протекании реакции передачи растущей цепи на толуол в ходе полимеризации изопрена.

Пониженная ненасыщенность синтезированных полимеров изопрена (табл. 1), а также преимущественно 1,4-*транс*-структура ненасыщенной части полимерной цепи (рис. 1) однозначно подтверждают, что полимеризация изопрена на изучаемых каталитических системах протекает по катионному механизму [4, 6–8]. Очевидно, что на первом этапе процесса полимеризации происходит взаимодействие компонентов каталитической системы. Реакция взаимодействия триэтилалюминия с алкилгалогенидами различного строения подробно исследована в литературе [11–16]. При взаимодействии $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ с избытком *трет*-бутилхлорида происходит быстрое образование мелкодисперсного трихлорида алюминия и смеси углеводородов, состоящей из изомерных диметилбутанов, изооктана и изобутана [13, 14]. Аналогичная реакция триалкилалюминия с вторичными алкилгалогенидами, например, изопропилхлоридом, протекает со значительно более

низкой скоростью [11, 12]. Вероятно поэтому при полимеризации изопрена в присутствии каталитической системы ТЭА–ИПХ наблюдается индукционный период процесса. Первичные алкилгалогениды, например, хлористый метилен, при температуре 20°C в реакцию с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ не вступают [13, 14].

На втором этапе процесса AlCl_3 взаимодействует с алкилгалогенидом, например, ТБХ, с образованием активного центра полимеризации. Процесс полимеризации изопрена инициируется *трет*-бутильным катионом, что подтверждается присутствием на ^{13}C ЯМР-спектре сигналов начальных *трет*-бутильных звеньев, связанных с полимером (рис. 1). Основными реакциями ограничения цепи являются передача растущей цепи на *трет*-бутилхлорид с образованием концевых хлорсодержащих звеньев (рис. 1), а также передача растущей цепи на двойную связь полиизопрена с образованием разветвленных структур с пониженной ненасыщенностью [4, 6–8, 10, 17]. Предполагаемые механизмы реакций инициирования, роста и передачи растущей цепи подробно описаны в работах [6, 17] на примере катионной полимеризации изопрена под действием каталитической системы TiCl_4 –ТБХ.

Полученные полимеры изопрена представляют собой бесцветные твердые термопластичные полимеры с температурой размягчения в интервале от 73 до 160°C, характеризуются широким молекулярно-массовым распределением и пониженной ненасыщенностью в интервале от 40 до 50 мол. % от теоретической (табл. 1). Полимеры с такими характеристиками могут являться перспективными компонентами лакокрасочных, клеевых и герметизирующих композиций [4, 8].

Таким образом, установлено, что катионная полимеризация изопрена под действием каталитических систем, состоящих из триэтилалюминия и третичных или вторичных алкилгалогенидов, является новым эффективным методом синтеза растворимых термопластичных полимеров изопрена с высокой температурой размягчения.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в финансовой или какой-либо иной сфере.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают глубокую благодарность сотрудникам ресурсного центра “Магнитно-резонансные методы исследования” Научного Парка Санкт-Петербургского государственного университета С.Н. Смирнову и О.С. Грунскому за проведение ЯМР-экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mark J., Erman B., Roland M. The Science and Technology of Rubber, 4th ed. Amsterdam: Academic Press, Elsevier Inc., 2013. 816 p. <https://doi.org/10.1016/C2011-0-05820-9>
2. Монаков Ю.Б., Толстиков Г.А. Каталитическая полимеризация 1,3-диенов. М.: Наука, 1990. 211 с.
3. Ouardad S., Deffieux A., Peruch F. // Pure Appl. Chem. 2012. V. 84. P. 2065–2080. <https://doi.org/10.1351/PAC-CON-12-02-05>
4. Розенцвет В.А., Козлов В.Г., Монаков Ю.Б. Катионная полимеризация сопряженных диенов. М.: Наука, 2011. 238 с.
5. Ouardad S., Wirotius A.L., Kostjuk S., Ganachaud F., Peruch F. // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 59218–59225. <https://doi.org/10.1039/C5RA08557H>
6. Rozentsvet V.A., Kozlov V.G., Sablina N.A., Stotskaya O.A., Peruch F., Kostjuk S.V. // Polym. Chem. 2017. V. 8. P. 926–935. <https://doi.org/10.1039/C6PY01736C>
7. Rozentsvet V.A., Korovina N.A., Stotskaya O.A., Kuznetsova M.G., Peruch F., Kostjuk S.V. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. 2016. V. 54. P. 2430–2442. <https://doi.org/10.1002/pola.28118>
8. Розенцвет В.А., Козлов В.Г., Саблина Н.А., Ульянова Д.М., Стыценов А.А. // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 5. С. 552–559. <https://doi.org/10.1134/S0028242119050149>
9. Yamazaki N., Suminoe T., Kambara S. // Makromol. Chem. 1963. V. 65. P. 157–173. <https://doi.org/10.1002/macp.1963.020650120>
10. Rozentsvet V.A., Kozlov V.G., Ziganshina E.F., Boreiko N.P., Kostjuk S.V. // Polym. Int. 2013. V. 62. P. 817–826. <https://doi.org/10.1002/pi.4373>
11. Miller D.B. // J. Org. Chem. 1966. V. 31. P. 908–912. <https://doi.org/10.1021/jo01341a064>
12. Kennedy J.P. // J. Org. Chem. 1970. V. 35. P. 532–536. <https://doi.org/10.1021/jo00827a063>
13. Priola A., Cesca S., Ferraris G. // Makromol. Chem. 1972. V. 160. P. 41–57. <https://doi.org/10.1002/macp.1972.021600103>
14. Kennedy J.P., Rengachary S. // Adv. Polym. Sci. 1974. V. 147 P. 1–48. https://doi.org/10.1007/3-540-06649-7_1
15. Reibel L.C., Kennedy J.P., Chung Y.-L. // J. Org. Chem. 1977. V. 42. P. 690–694. <https://doi.org/10.1021/jo00424a025>
16. Kennedy J.P., Trivedi P.D. // Adv. Polym. Sci. 1978. V. 28. P. 83–111. https://doi.org/10.1007/3-540-08885-7_3
17. Rozentsvet V.A., Kozlov V.G., Korovina N.A., Stotskaya O.A., Gnezdilov O.I., Kostjuk S.V. // Macromol. Chem. Phys. 2016. V. 217. P. 1860–1867. <https://doi.org/10.1002/macp.201600129>

POLYMERIZATION OF ISOPRENE USING CATIONIC CATALYTIC SYSTEMS BASED ON TRIETHYLALUMINUM

V. A. Rozentsvet^{a,#}, N. A. Sablina^a, D. M. Ulyanova^a,
P. M. Tolstoy^b, and Academician of the RAS I. A. Novakov^c

^a *Institute of Ecology of Volga River Basin of the Russian Academy of Sciences, Samara Federal Research Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, 445003 Togliatti, Russian Federation*

^b *Institute of Chemistry, St. Petersburg State University, 199034 St. Petersburg, Russian Federation*

^c *Volgograd State Technical University, 400005, Volgograd, Russian Federation*

[#] *E-mail: rozentsvet@mail.ru*

A new effective method for the synthesis of soluble thermoplastic polymers of isoprene with softening point temperatures in the range from 73 to 160°C has been developed. The method consists in carrying out the reaction of cationic polymerization of isoprene in methylene chloride or toluene in the presence of catalytic systems based on triethylaluminum in combination with *tert*-butyl chloride, *tert*-butyl bromide, 2-chloro-2-methylbutane or isopropyl chloride.

Keywords: cationic polymerization, isoprene, triethylaluminum, alkyl halides