ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК 541.64+66.095.262-911.48+547.313

СИНТЕЗ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВ РЕГУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ В СРЕДЕ ОКТАФТОРБУТАНА

© Н. А. Распутин[1,2], С. В. Яковлев[1,2], Г. А. Артемьев[1,2], П. Г. Русинов[2], И. Э. Нифантьев[3,4], И. Л. Никонов[1,2,5,*], Д. С. Копчук[1,5]

[1] Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН,
620219, ГСП-147, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, д. 22
[2] ООО «НИКА-ПЕТРОТЭК»,
620075, г. Екатеринбург, ул. Толмачёва, д. 22, оф. 5
[3] Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
[4] Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29
[5] Уральский федеральный университет им. Б. Н. Ельцина,
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
* E-mail: igor.nikonov.ekb@gmail.com

Поступила в Редакцию 26 июня 2020 г.
После доработки 12 апреля 2021 г.
Принята к публикации 3 мая 2021 г.

Методом суспензионной полимеризации в среде октафторбутана, инициируемой катализаторами Циглера–Натты, с высокими выходами осуществлен синтез сверхвысокомолекулярных поли-1-гексена, поли-1-октена и поли-1-децена регулярного строения. Данный метод позволяет успешно проводить реакции при температуре, близкой к комнатной, с последующим легким выделением полимерных продуктов. Регулярность строения полученных полимеров доказана на основании данных ^{1}H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии. С помощью гельпроникающей хроматографии получены данные молекулярно-массового распределения полимерных молекул, согласно которым средневзвешенная масса синтезированных полимеров многократно превышает массы полиолефинов, полученных классическим методом гомогенной полимеризации.

Ключевые слова: *суспензионная полимеризация; сверхвысокомолекулярные полиолефины; фторированная среда; поли-1-гексен; поли-1-октен; поли-1-децен; октафторбутан*

DOI: 10.31857/S0044461821060062

Высокомолекулярные соединения, полученные на основе высших α-олефинов, широко применяются в различных отраслях промышленности. В частности, поли-1-гексен и поли-1-октен используются в качестве активных компонентов противотурбулентных присадок к смазочным маслам [1, 2], поли-1-децен применяется в косметической и фармацевтической промышленности как кондиционирующий и смягчающий компонент [3].

Для получения высших полиолефинов обычно применяют методики гомогенной полимеризации, используя в качестве инициаторов процесса катали-

заторы Циглера–Натты [4], α-дииминовые комплексы Ni(II) и Pd(II) [5, 6], гидроксикарбонил-фульвеновые комплексы Cr(II) [7], сочетания кетоимидных соединений с метилалюмоксанами [8] и различных металлоценовых систем [9, 10], а также бис(фенолятные) катализаторы октаэдрической группы Zr(IV) или Gf(IV) [11, 12]. Данный способ полимеризации с технологической точки зрения имеет ряд недостатков, связанных с проблемой очистки целевого продукта от исходных мономеров, а также с нерегулярностью строения получаемого полимера. Одним из наиболее перспективных методов синтеза поли-α-олефинов является суспензионная полимеризация с использованием катализаторов Циглера–Натты, модифицированных подходящими электронодонорными соединениями, в среде перфторированных алканов с их последующей заменой на дисперсионную среду, содержащую антиагломератор [13, 14].

Ранее нами была предложена методика получения поли-1-гексена регулярного строения в среде перфторметилциклогексана с высоким (60%) выходом [15, 16]. Цель настоящей работы — модификация данного метода, благодаря которой становится возможным получение целого ряда сверхвысокомолекулярных поли-α-олефинов регулярного строения.

Экспериментальная часть

Все реагенты использовались без предварительной очистки. 1-Гексен (≥99%), 1-октен (98%), 1-децен (≥97.0%), триизобутилалюминий (1.0 М раствор в гексане) — все производства Sigma-Aldrich (кат. номера 240761, O4806, 30650, 423793 соответственно). 1H,4H-Октафторбутан (96%, Alfa-Chemistry, кат. номер ACM377366). Масло подсолнечное рафинированное дезодорированное высший сорт (ООО «Южно-Уральская продуктовая компания») соответствует ГОСТ 1129–2013 «Масло подсолнечное. Технические условия». Ацетон (ч.д.а., АО «Вектон»), аргон газообразный особой чистоты марки 5.0 (99.999%, АО «Линде Уралтехгаз») соответствует ТУ 2114-004-46642181–2018. Модифицированный титан-магниевый катализатор был получен в соответствии с методикой [15]. Полимеризацию проводили в реакторе miniPilot (10 л) (Buchiglas).

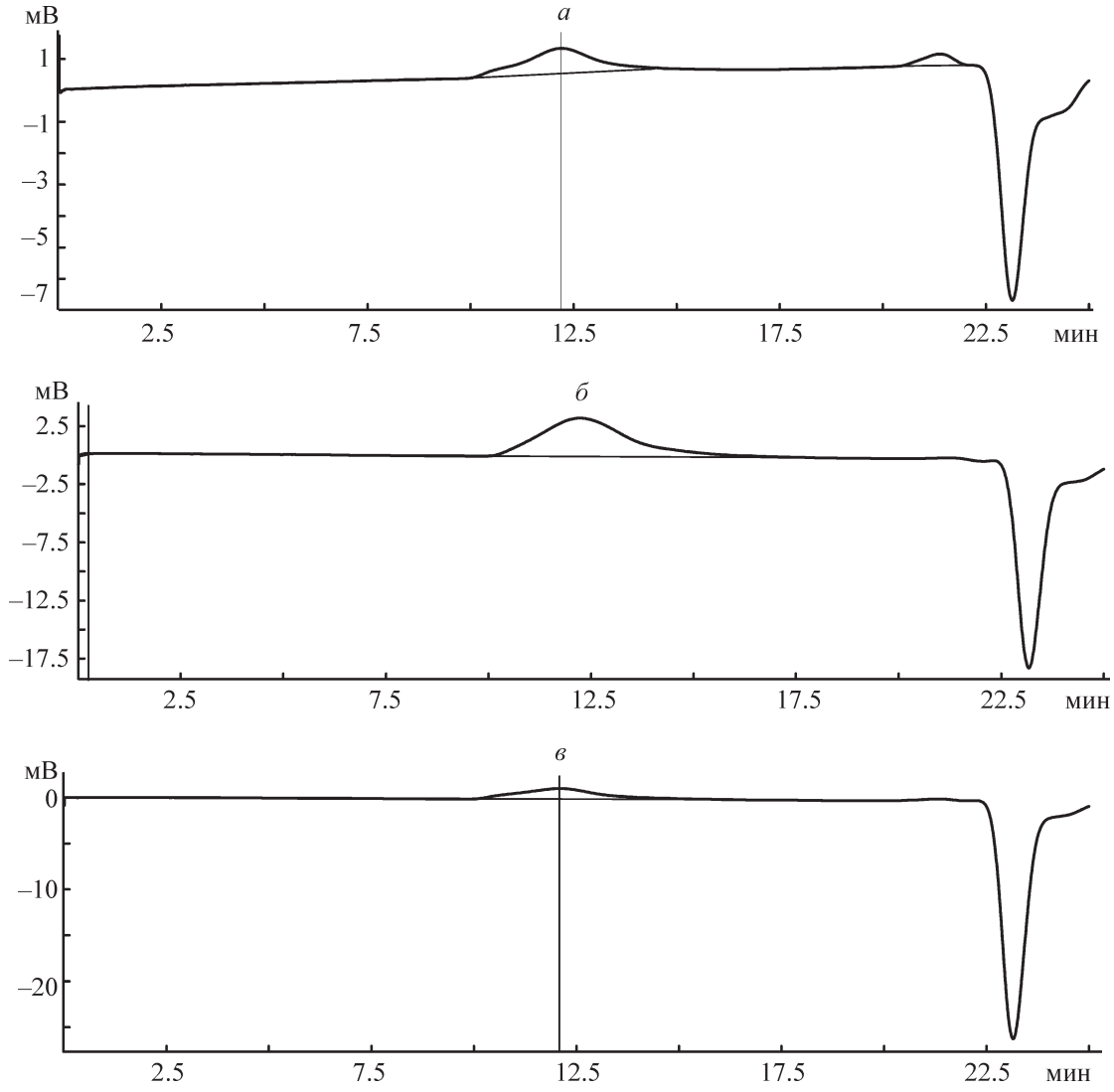
При проведении экспериментов по синтезу полиолефинов смесь соответствующего α-олефина и октафторбутана (2.4 л и 1.6 л соответственно) помещали в реактор, снабженный механической мешалкой, термостатом и прямым конденсатором, после чего создавали в реакторе инертную (аргон) атмосферу. С помощью теплоносителя (силиконовое масло ПМС-20), поданного в рубашку реактора, раствор нагревали до 32°C. Затем в перемешиваемый раствор добавляли 5 мл триизобутилалюминия (1.0 М раствор в н-гексане), 5 мл титан-магниевого катализатора и выдерживали реакционную массу в течение 4 ч при 32°C, предотвращая дальнейшее повышение ее температуры.

Для очистки синтезированных образцов поли-α-олефинов от непрореагировавших мономеров, инициатора, катализатора, а также для регенерации октафторбутана к реакционной массе добавляли 2 л подсолнечного масла, нагревали полученную суспензию до 50°C и отгоняли октафторбутан, после чего суспензию отфильтровывали. Полученный осадок суспендировали в 2 л ацетона и выдерживали полученную смесь при комнатной температуре в течение 12 ч. Выходы полученных образцов полимеров определяли гравиметрическим методом. Для этого отфильтровывали полученный на предыдущей стадии осадок и высушивали полученный полимер до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 50°C. Выходы продуктов составили (кг): для поли-1-гексена — 1.001 (62%), для поли-1-октена — 1.012 (59%), для поли-1-децена — 1.083 (61%).

Спектры ЯМР полимеров регистрировали на спектрометре Bruker Avance-400 в дейтерированном хлороформе. Температура измерений — 298 K, цифровое разрешение ±0.01 ppm, рабочая частота — 400 МГц, внутренний стандарт — тетраметилсилан. Подстройку поля проводили по сигналу ядер дейтерия растворителя. Спектры интерпретировали по соответствующим химическим сдвигам. Поли-1-гексен: ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$ δ, м. д.): 0.89 (т, 3H, ^3J = 6.9 Гц, CH_3), 0.97–1.10 (м, 2H), 1.16–1.31 (м, 6H), 1.34 (м, 1H); ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$ δ, м. д.): 14.2, 23.2, 28.7, 32.4, 34.6, 40.2. Поли-1-октен: ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$ δ, м. д.): 0.88 (т, 3H, ^3J = 6.9 Гц, CH_3), 0.96–1.10 (м, 2H), 1.20 (м, 2H), 1.23–1.36 (м, 9H); ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$ δ, м. д.): 14.1, 22.8, 26.5, 30.0, 32.0, 32.4, 35.0, 40.2. Поли-1-децен: ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$ δ, м. д.): 0.88 (т, 3H, ^3J = 6.9 Гц, CH_3), 0.96–1.09 (м, 2H), 1.20 (м, 2H), 1.22–1.33 (м, 13H); ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$ δ, м. д.): 14.1, 22.8, 26.6, 29.5, 29.9, 30.3, 32.0, 32.4, 35.0, 40.2.

Среднечисленные и средневзвешенные молекулярные массы полимеров определяли методом гельпроникающей хроматографии на хроматографе Shimadzu Prominence LC-10 с рефрактометрическим детектором на колонке Phenogel linear (2) 300 мм × 7.8 мм × 5 мкм при скорости потока 0.7 мм·мин$^{-1}$ при температуре 35°C.

Хроматограф откалибровали по стандартам полистирола, в качестве элюента использовали безводный



Гельпроникающие хроматограммы поли-1-гексена (*а*), поли-1-октена (*б*) и поли-1-децена (*в*).

тетрагидрофуран. Полученные хроматограммы представлены на рисунке.

Обсуждение результатов

В данной работе 1-октен и 1-децен были опробованы в качестве субстратов для получения соответствующих полиолефинов регулярного строения описанным ранее методом [15,] полимеризации 1-гексена в среде перфторметилциклогексана. Оказалось, что при использовании данной среды не удается осуществить полимеризацию 1-октена и 1-децена из-за высокой температуры перехода системы мономер–среда в гомогенное состояние. Для понижения температуры гомогенизации и, как следствие, проведения реакции при температуре, близкой к комнатной, в качестве инертной среды был выбран октафторбутан, что позволяет реализовать процесс при температуре 32°C. Температуры гомогенизации α-олефинов в рассматриваемых фторалканах были определены путем ступенчатого нагревания двухфазной системы с шагом 1°C до состояния обширной коалесценции, приводящей к образованию макрофазы и разрушению эмульсии (табл. 1). В случае систем 1-гексен–октафторбутан и 1-октен–октафторбутан растворы были подвергнуты аналогичному ступенчатому охлаждению до образования эмульсии.

Полимеры, полученные по схеме, были охарактеризованы на основании данных ^{1}H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, а также гельпроникающей хроматографии.

Спектры ^{1}H ЯМР полимеров на основе 1-гексена, 1-октена и 1-децена содержат набор сигналов, расположенных в области резонанса алифатических

Таблица 1

Температуры гомогенизации α-олефинов в среде фторалканов

α-Олефин	Температура гомогенизации в среде перфторалкана, °C	
	перфторметилциклогексан	октафторбутан
Гексен-1	14	–36
Октен-1	44.7	2
Децен-1	74	31.5

Схема синтеза полимеров на основе α-олефинов — 1-гексена (n = 4), 1-октена (n = 6) и 1-децена (n = 8):

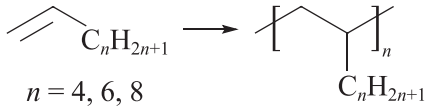


Таблица 2

Молекулярно-массовые характеристики полиолефинов, полученных суспензионным методом в среде октафторбутана и методом гомогенной полимеризации

Полимер	Полимеризация в среде октафторбутана		Гомогенная полимеризация [20]	
	M_w, г·моль$^{-1}$	M_n, г·моль$^{-1}$	M_w, г·моль$^{-1}$	M_n, г·моль$^{-1}$
Поли-1-гексен	6154636	3274694	720000	430000
Поли-1-октен	5692646	1752102	950000	546000
Поли-1-децен	4746770	1719742	820000	469000

протонов, включая общий триплет в области 0.88–0.89 м. д., соответствующий протонам терминальных метильных групп, а также набор мультиплетов. Эти данные не позволяют сделать однозначный вывод о регулярной структуре полимера. Спектры ^{13}C ЯМР всех рассматриваемых полимеров представляют собой набор сигналов в резонансной области sp^3-гибридных атомов углерода (14.2–40.2 м. д.), количество которых совпадает с числом С-атомов в мономером звене, что подтверждает регулярность строения полученных полимеров. Также в спектрах наблюдается сильнопольный сигнал при 14.2 м. д., вероятно соответствующий резонансу углерода концевых метильных групп. Спектр ^{13}C ЯМР поли-1-гексена совпадает с ранее описанным [18] для образца, синтез которого был выполнен в среде перфторметилциклогексана.

Значения среднечисленных M_n и средневзвешенных M_w молекулярных масс полученных полимеров (табл. 2) определены исходя из данных гельпроникающей хроматографии. Близкие значения времени удерживания полиолефинов в хроматографической колонке (см. рисунок) свидетельствуют о сравнительно небольшой разнице их молекулярных масс. Кроме того, значения M_n и M_w поли-1-гексена, поли-1-октена и поли-1-децена, синтезированных в среде октафторбутана, более чем в 5 раз превышают аналогичные значения для соответствующих полиолефинов, синтезированных методом гомогенной полимеризации [17].

Выводы

Сверхвысокомолекулярные поли-1-гексен, поли-1-октен и поли-1-децен регулярного строения могут быть успешно получены методом суспензионной полимеризации при использовании катализатора Циглера–Натты в октафторбутане, применение которого обеспечивает гомогенизацию систем мономер–фторалкан при температуре 32°C.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Н. А. Распутин и Г. А. Артемьев участвовали в постановке задачи исследования, провели подбор химических соединений и осуществили синтез полимеров; С. В. Яковлев проводил анализы спектров ^{1}H

ЯМР, ^{13}C ЯМР и интерпретировал результаты гельпроникающей хроматографии, а также участвовал в обработке полученных результатов; П. Г. Русинов осуществил литературный поиск и анализ данных по синтезу полиолефинов и написал вводную часть статьи; И. Э. Нифантьев участвовал в постановке задачи исследования, провел литературный поиск и анализ данных по использованию перфторированных сред в синтезе полиолефинов, а также участвовал в написании статьи; И. Л. Никонов провел анализ данных спектроскопии ^{1}H ЯМР, ^{13}C ЯМР и гельпроникающей хроматографии, а также написал раздел «Экспериментальная часть»; Д. С. Копчук осуществил обработку и анализ полученных результатов исследования, также участвовал в написании статьи; все соавторы принимали активное участие в обсуждении полученных результатов и формулировке выводов по работе.

Информация об авторах

Распутин Николай Андреевич, м.н.с. ИОС УрО РАН, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4610-3617

Яковлев Сергей Вячеславович, начальник ИТО ООО «НИКА-ПЕТРОТЭК»,
ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5375-8534

Артемьев Григорий Андреевич, к.т.н., руководитель технологической лаборатории ИОС УрО РАН, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1306-4508

Русинов Павел Геннадьевич, ген. директор ООО «НИКА-ПЕТРОТЭК»,
ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5796-0027

Нифантьев Илья Эдуардович, д.х.н., проф., заведующий лабораторией ИНХС РАН,
ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9151-1890

Никонов Игорь Леонидович, м.н.с. ИОС УрО РАН, ORCID: http://orcid.org/0000-0002-2493-0056

Копчук Дмитрий Сергеевич, д.х.н., ст.н.с. ИОС УрО РАН,
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0397-4033

Список литературы

[1] *Nesyn G. V., Sunagatullin R. Z., Shibaev V. P., Malkin A. Ya.* Drag reduction in transportation of hydrocarbon liquids: From fundamentals to engineering applications // J. Petrol. Sci. Eng. 2018. V. 161. P. 715–725. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.10.092

[2] *Капуцкий Ф. Н., Василенко И. В., Костюк С. В., Гапоник Л. В.* Полимеризация гексена-1 на модифицированном металлоорганическом катализаторе // Вестн. Белорус. гос. ун-та. Сер. 2. Химия. Биология. География. 2002. № 2. С. 15–17.

[3] Pat. EP 201791332 A1 (publ. 2019). Composition for topical application in the auditory canal.

[4] *Braun D., Cherdron H., Rehahn M., Ritter H., Voit B.* Polymer synthesis: Theory and practice — fundamentals, methods, experiments. Berlin; Heidelberg; New York: Springer, Springer-Verlag, 2005. P. 58–63.

[5] *Avar S., Mortazavi S. M. M., Ahmadjo S., Zohuri G. H.* α-Diimine nickel catalyst for copolymerization of hexene and acrylate monomers activated by different cocatalysts // Appl. Organometal. Chem. 2018. V. 32. N 4. P. 4238–4248. https://doi.org/10.1002/aoc.4238

[6] *Camacho D. H., Guan Z.* Living polymerization of α-olefins at elevated temperatures catalyzed by a highly active and robust cyclophane-based nickel catalyst // Macromolecules. 2005. V. 38. P. 2544–2546. https://doi.org/10.1021/ma050039u

[7] Pat. EP 2019111 A1 (publ. 2009). Catalyst components based on fulvene complexes.

[8] *Ferreira M. J., Martins A. M.* Group 4 ketimide complexes: Synthesis, reactivity and catalytic applications // Coord. Chem. Rev. 2006. V. 250. P. 118–132. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.09.018

[9] *Hanifpour A., Bahri-Laleh N., Nekoomanesh-Haghighi M., Karimi M.* Study on unsaturated structure and tacticity of poly1-hexene and new copolymer of 1-hexene/5-hexene-1-ol prepared by metallocene catalyst // J. Organomet. Chem. 2016. V. 819. P. 103–108. http://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.06.028

[10] Pat. US 6858767 B1 (publ. 2000). Process for producing liquid polyalphaolefin polymer, metallocene catalyst therefor, the resulting polymer and lubricant containing same.

[11] *Kiesewetter E. T., Waymouth R. M.* Octahedral group IV bis(phenolate) catalysts for 1-hexene homopolymerization and ethylene/1-hexene copolymerization // Macromolecules. 2013. V. 46. N 7. P. 2569–2575. http://doi.org/10.1021/ma400116w

[12] *Tshuva E. Y., Goldberg I., Kol M., Weitmanb H., Goldschmidt Z.* Novel zirconium complexes of aine bis(phenolate) ligands. Remarkable reactivity in polymerization of hex-1-ene due to an extra donor arm // Chem. Commun. 2000. N 5. P. 379–380. http://doi.org/10.1039/b000396o

[13] Пат. РФ 2443720 C1 (опубл. 2010). Способ получения антитурбулентной присадки суспензионного типа.

[14] Пат. РФ 2579583 C1 (опубл. 2015). Способ получения противотурбулентной присадки и противотурбулентная присадка, полученная на его основе.

[15] Пат. EA 201401129 A1 (опубл. 2016). Модифицированный титан-магниевый нанокатализатор синтеза (со)полимеров альфа-олефинов со сверхвысокой молекулярной массой и способ его получения.

[16] *Yakovlev S. V., Artem'ev G. A., Rasputin N. A., Rusinov P. G., Nifant'ev I. E., Charushin V. N., Kopchuk D. S.* Synthesis of regular polyhexene in perfluoromethylcyclohexane // AIP Conf. Proceedings. 2019. V. 2063. P. 040067-1. https://doi.org/10.1063/1.5087399

[17] *Saito J., Suzuki Y., Fujita T.* Higher α-olefin polymerization behavior of a bis(phenoxy-imine) titanium complex/*i*-$Bu_3Al/Ph_3CB(C_6F_5)_4$ catalyst system // Chem. Lett. 2003. V. 32. N 3. P. 236–237. https://doi.org/10.1246/cl.2003.236

Научное редактирование проведено научным редактором журнала «Нефтехимия» к.х.н. Н. В. Шелеминой.