

КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ β -ПИНЕНА В ПРИСУТСТВИИ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ

М. И. ГУЛЬНИК^{1), 2)}, О. В. КУХАРЕНКО^{1), 2)}, С. В. КОСТЮК^{1), 2)}

¹⁾Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

²⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

Исследована катионная полимеризация β -пинена, мономера, получаемого из возобновляемого сырья, в присутствии различных алкилалюминий хлоридов ($(^i\text{Bu})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$, $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ и Me_2AlCl) в смеси растворителей ди-хлорметан/метилциклогексан (ДХМ/МЦГ) при -78°C . Изучено влияние концентрации катализатора [$(^i\text{Bu})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$] и добавки различных электронодоноров на скорость полимеризации и молекулярно-массовые характеристики синтезируемых поли(β -пиненов). Проведена контролируемая катионная полимеризация β -пинена в присутствии иницирующей системы $\text{CumCl}/\text{Me}_2\text{AlCl}$ в среде растворителей ДХМ/МЦГ (2 : 3 по объему) при -78°C . Синтезированы образцы полимера с молекулярной массой до 6400 г/моль и относительно низкой полидисперсностью ($M_w/M_n < 1,42$). Методом спектроскопии ЯМР ^1H исследована микроструктура синтезированного поли(β -пинена).

Ключевые слова: β -пинен; катионная полимеризация; алкилалюминий хлориды; контролируемая катионная полимеризация; электронодонор; протонная ловушка.

Благодарность. Данная работа была выполнена в рамках государственной программы научных исследований «Химические технологии и материалы» (подпрограмма «Лесохимия», задание 4.1.12 «Синтез новых полимерных материалов на основе мономеров терпенового ряда и канифоли» (№ 20180174)).

Образец цитирования:

Гульник МИ, Кухаренко ОВ, Костюк СВ. Катионная полимеризация β -пинена в присутствии алюминийорганических соединений в качестве катализаторов. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2020;2:98–107.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-2-98-107>

For citation:

Hulnik MI, Kuharenko OV, Kostjuk SV. Cationic polymerization of β -pinene in the presence of alkylaluminum chlorides as catalysts. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2020;2:98–107. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-2-98-107>

Авторы:

Максим Игоревич Гульник – аспирант химического факультета¹⁾; младший научный сотрудник лаборатории катализа полимеризационных процессов²⁾.

Ольга Валерьевна Кухаренко – студентка химического факультета¹⁾, техник лаборатории катализа полимеризационных процессов²⁾.

Сергей Викторович Костюк – доктор химических наук, доцент; заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений химического факультета¹⁾, заведующий лабораторией катализа полимеризационных процессов²⁾.

Authors:

Maksim I. Hulnik, postgraduate student at the faculty of chemistry^a; junior researcher at the laboratory of catalysis of polymerization processes^b.

gulnik@bsu.by

Olga V. Kuharenko, student at the faculty of chemistry^a, technician at the laboratory of catalysis of polymerization processes^b.
kuharenko.olgav@gmail.com

Sergei V. Kostjuk, doctor of science (chemistry), docent; head of the department of high molecular weight compounds, faculty of chemistry^a, and head of the laboratory of catalysis of polymerization processes^b.

kostjuks@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0002-7466-3662>

CATIONIC POLYMERIZATION OF β -PINENE IN THE PRESENCE
OF ALKYLALUMINUM CHLORIDES AS CATALYSTSM. I. HULNIK^{a, b}, O. V. KUHARENKO^{a, b}, S. V. KOSTJUK^{a, b}^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus^bResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

Corresponding author: S. V. Kostjuk (kostjuks@bsu.by)

Cationic polymerization of β -pinene, a naturally occurring monomer, was studied in the presence of different alkylaluminum chlorides ($(^i\text{Bu})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$, $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ и Me_2AlCl) in the solvent mixture dichloromethane/methylcyclohexane (DCM/MCH) at -78°C . The effect of catalyst concentration [$(^i\text{Bu})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$] and various electron donors on the polymerization rate and molecular-weight characteristics of synthesized poly(β -pinenes) was investigated. Controlled cationic polymerization of β -pinene was carried out in the presence CumCl/ Me_2AlCl initiating system. The polymers with controlled molecular weight up to 6400 g/mol and relatively low polydispersity ($M_w/M_n < 1.42$) were synthesized. Microstructure of synthesized poly(β -pinene) was investigated by ^1H NMR spectroscopy.

Keywords: β -pinene; cationic polymerization; alkylaluminum chlorides; controlled cationic polymerization; electron donor; proton trap.

Acknowledgements. This work was supported by the state program of scientific research «Chemical technologies and materials» (subprogram «Wood chemistry», project 4.1.12 «Synthesis of new polymer materials based on terpene monomers and rosin» (No. 20180174)).

Введение

В последние десятилетия в области химии высокомолекулярных соединений существенно возрос интерес к использованию возобновляемого растительного сырья в качестве источника мономеров для получения новых полимерных материалов, альтернативных крупнотоннажным полимерам из нефтехимического сырья [1–6]. β -Пинен является представителем одного из самых перспективных для этих целей классов природных соединений – монотерпенов. Богатое структурное биоразнообразие, доступность, а также широкая распространенность в природе сделали терпены весьма интересными объектами для исследований и позволили синтезировать множество новых полимерных материалов на их основе [7–9]. β -Пинен представляет собой хиральный бициклический монотерпен, который является одним из основных компонентов скипидара (до 28 %) и в значительных количествах содержится в эфирных маслах ряда растений, таких как розмарин, можжевельник, лаванда [10]. Благодаря наличию реакционно-способной двойной связи β -пинен активен в реакциях полимеризации и способен полимеризоваться как по механизму традиционной [11; 12], так и «живой»/контролируемой катионной полимеризации [13; 14].

В первых работах, посвященных катионной полимеризации β -пинена, было показано, что хлорид алюминия (AlCl_3) и его производные (этилалюминий дихлорид, EtAlCl_2) являются наиболее эффективными катализаторами полимеризации этого монотерпена [12–14]. Однако с использованием данных катализаторов в толуоле и дихлорметане (CH_2Cl_2) были получены только олиго(β -пинены) ($M_n < 4000$ г/моль) с широким молекулярно-массовым распределением (ММР) и невысокой температурой стеклования ($T_{\text{ст}} < 65^\circ\text{C}$) [11; 15–17]. Позже исследователи [18] показали, что поли(β -пинен) с высокой молекулярной массой ($M_n = 10\,000$ – $25\,000$ г/моль) и умеренно широким ММР ($M_w/M_n < 2,18$) может быть синтезирован в присутствии EtAlCl_2 или $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ в среде смешанного растворителя хлористый метилен/метилциклогексан (1 : 1 по объему) при -78°C . В качестве инициатора полимеризации выступали следовые количества воды, находящиеся в реакционной среде. Синтезированные полимеры после гидрирования демонстрировали более высокие значения температур стеклования ($T_{\text{ст}} = 86$ – 90°C) по сравнению с опубликованными ранее [18]. В качестве катализаторов катионной полимеризации природного β -пинена также могут выступать комплексы никеля с основаниями Шиффа в присутствии полиметилалюмоксана как активатора [19]. В результате использование таких каталитических систем позволило синтезировать поли(β -пинены) с молекулярной массой до 11 000 г/моль при относительно высокой температуре синтеза ($T = 40^\circ\text{C}$) [19]. Комплексы AlCl_3 с различными эфирами (Ph_2O , Bu_2O , EtOAc) также были исследованы в качестве катализаторов в катионной полимеризации β -пинена [20]. Показано, что каталитическая система $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \times$ эфир эффективно инициирует процесс полимеризации в диапазоне температур от -60 до $+20^\circ\text{C}$ и позволяет получать поли(β -пинены) с относительно высокой

молекулярной массой ($M_n = 9000\text{--}14\,000$ г/моль) и хорошими термическими свойствами ($T_{\text{ст}} = 82\text{--}87$ °C) даже при температуре, близкой к комнатной.

Первое сообщение о контролируемой катионной полимеризации β -пинена появилось в литературе еще в 1997 г. [13; 14]. Полимеризацию проводили в присутствии трихлоризопропилата титана ($\text{TiCl}_3(\text{O}^i\text{Pr})$) как соинициатора и аддукта HCl с этилвиниловым эфиром в качестве инициатора с добавлением тетрабутиламмоний хлорида ($(n\text{-Bu})_4\text{NCl}$). Однако, несмотря на узкое ММР синтезированных поли(β -пиненов) ($M_w/M_n = 1,1\text{--}1,2$) и линейный рост молекулярной массы с увеличением конверсии мономера, максимальные значения M_n не превышали 5000 г/моль. Позже К. Сато с коллегами показали, что «живая»/контролируемая полимеризация β -пинена может быть осуществлена на каталитической системе кумилхлорид/ $\text{EtAlCl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ [21]. В результате были синтезированы поли(β -пинены) с молекулярной массой до 10 000 г/моль и относительно узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 1,4$). С использованием дифункционального инициатора также были получены высокомолекулярные образцы полимеров ($M_n > 50\,000$ г/моль), которые после стадии гидрирования демонстрировали термомеханические и оптические свойства, близкие к свойствам крупнотоннажных пластиков (полистирол, полиметилметакрилат) [21].

Однако, несмотря на ранее достигнутые успехи в области катионной полимеризации β -пинена, актуальной остается задача разработки более эффективных каталитических систем «живой»/контролируемой полимеризации для получения сложных макромолекулярных структур (блок-сополимеры, графт-сополимеры, звездообразные структуры и др.) на основе данного монотерпена. Исходя из этого, целью данной работы является исследование катионной полимеризации природного β -пинена в присутствии ряда алкилалюминий хлоридов для установления оптимальной каталитической системы, способной вызывать контролируемую катионную полимеризацию β -пинена и обеспечивать синтез полимеров с заданными молекулярно-массовыми свойствами и функциональностью.

Материалы и методы исследования

Аргон высокой чистоты (99,998 %) (НП ООО «Еврогрупп», Беларусь) пропускали последовательно через колонку с хромоникелевым катализатором для поглощения примесей кислорода, систему колонок, заполненных CaCl_2 , KOH и цеолитом марки NaA, для удаления следов воды.

β -Пинен (чистота не менее 98,5 %) (*Sigma Aldrich*, Германия) перегоняли в инертной атмосфере при 60 °C и 20 мм рт. ст. над CaH_2 . Этилацетат (99,8 %) (*Sigma Aldrich*) и бутилацетат (не менее 98 %) (*Sigma Aldrich*) использовали без предварительной очистки. Дифениловый эфир (не менее 98 %) (*Sigma Aldrich*) перегоняли при 80 °C и 1,5 мм рт. ст. над CaH_2 . 2,6-Лютидин (98 %) (*Sigma Aldrich*) кипятили и перегоняли при 50 °C и 20 мм рт. ст. над CaH_2 . Метилциклогексан (МЦГ) (не менее 99 %, для синтеза) (*Merck*, Германия) кипятили и перегоняли над CaH_2 . Толуол и хлористый метилен (*Экос-1*, Россия) квалификации «х. ч.» последовательно обрабатывали концентрированной H_2SO_4 , раствором NaHCO_3 , дистиллированной водой до нейтральной реакции, сушили CaCl_2 , кипятили и перегоняли над CaH_2 (толуол над натрием). Тетрагидрофуран (ТГФ) (99,5 %, для анализа) (*Merck*) перегоняли над натрием. Растворитель для спектроскопических исследований CDCl_3 (*Euriso-top*, Германия) соответствующей квалификации использовали без дополнительной очистки. AlCl_3 (чистота 99,999 %) (*Aldrich*) использовали без предварительной очистки. Et_3Al (1 моль/л раствора в толуоле) (*Aldrich*) перегоняли в вакууме, предварительно отогнав толуол. Bu_3Al (1 моль/л – в гексане) (*Aldrich*) и Me_3Al (1 моль/л – в гептане) (*Aldrich*) использовали без очистки.

Синтез инициаторов. Кумилхлорид (CumCl) синтезировали путем продувания газообразного HCl через раствор α -метилстирола (20 мл) в смеси гексан/хлористый метилен (2 : 1 по объему) (60 мл) в течение 5 ч при 0 °C. Затем удаляли избыток HCl из реакционной смеси продуванием аргона до нейтральной реакции на индикаторной бумаге. Для получения чистого продукта полученную после отгонки растворителей жидкость перегоняли при пониженном давлении над CaH_2 . 1-Хлор-2,2,4,4-тетраметилпентан (TMPCl) синтезировали аналогичным образом. При 0 °C через 30 % раствор 2,4,4-триметилпентена-1 (10 мл) в хлористом метиле (21 мл) в течение 3 ч пропускали газообразный HCl . Затем из реакционной смеси удаляли избыток кислоты продуванием аргона до нейтральной реакции и отгоняли растворитель. Готовый инициатор перегоняли над CaH_2 в вакууме. Чистоту синтезированных инициаторов (>98 %) устанавливали методом спектроскопии ЯМР ^1H (рис. 1 и 2).

Синтез алкилалюминий хлоридов. Все алкилалюминий хлориды получали по следующей методике: в инертной атмосфере при комнатной температуре при постоянном перемешивании к суспензии AlCl_3 в метилциклогексане медленно прикапывали в необходимом стехиометрическом соотношении рассчитанный объем алюминийорганического соединения. Перемешивание продолжали до тех пор, пока AlCl_3 полностью не растворился. Например, 0,5 моль/л раствора Me_2AlCl готовили смешением двух эквивалентов сухого AlCl_3 (0,2453 г) в 7,3 мл МЦГ и одного эквивалента 1 моль/л раствора Me_3Al в гептане.

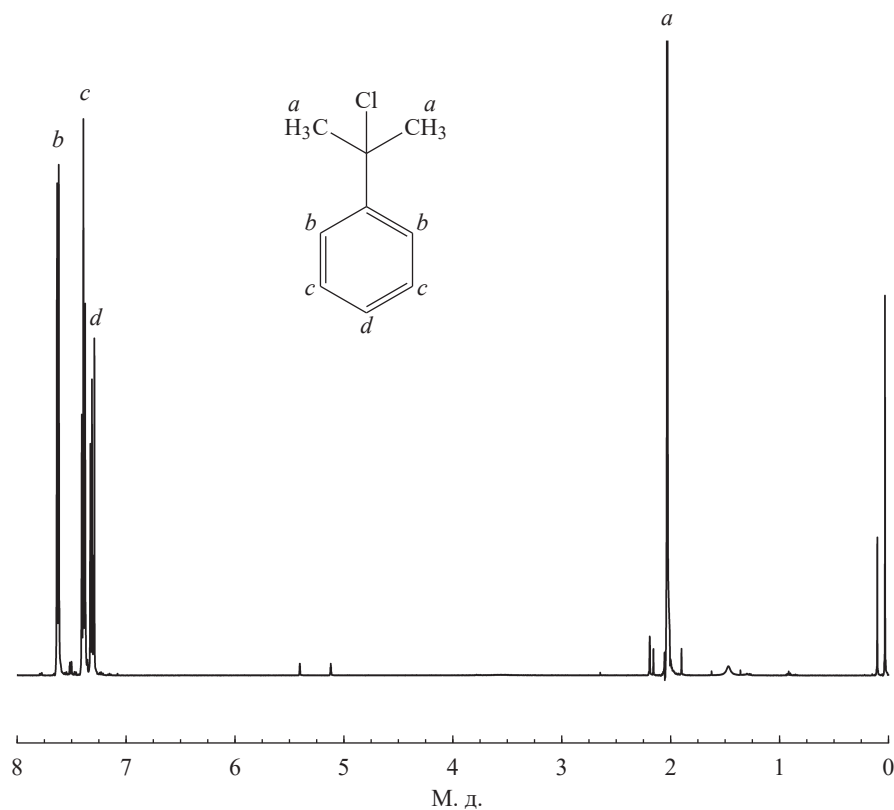


Рис. 1. Спектр ЯМР ¹Н синтезированного кумилхлорида
Fig. 1. Spectrum NMR ¹H of the synthesized cumylchloride

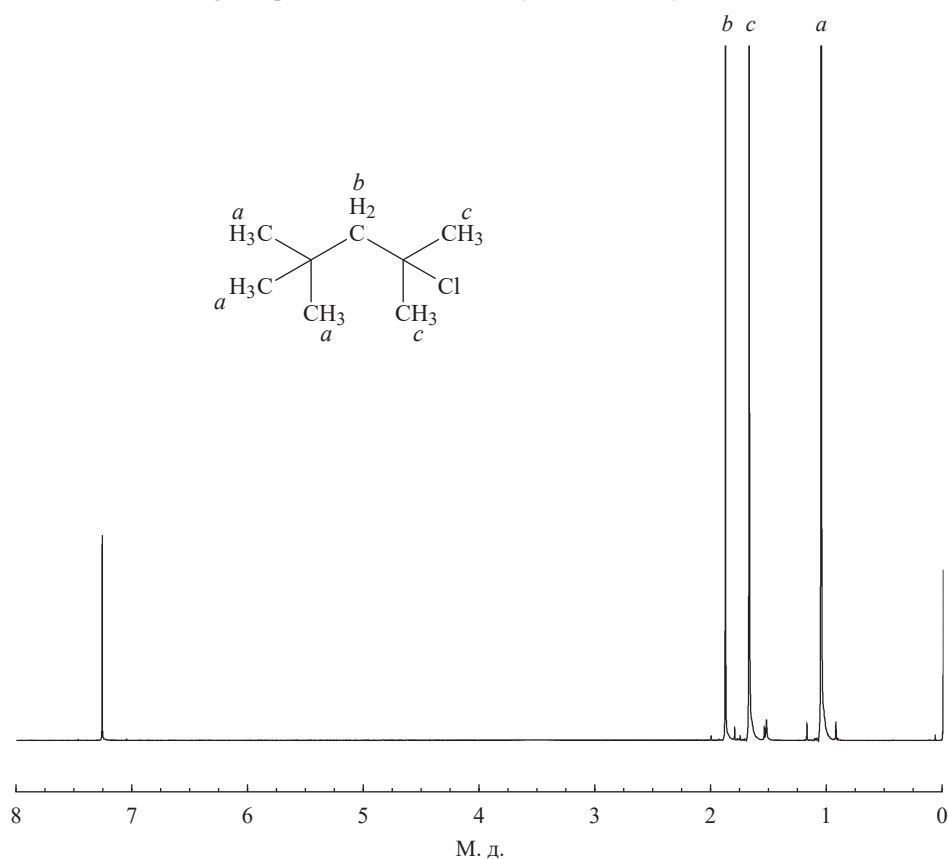


Рис. 2. Спектр ЯМР ¹Н синтезированного ТМРСІ
Fig. 2. Spectrum NMR ¹H of the synthesized ТМРСІ

Катионная полимеризация β -пинена в присутствии алкилалюминий хлоридов. Полимеризацию проводили в предварительно отвакуумированных и заполненных аргоном реакторах Шленка, куда в токе аргона последовательно вносили растворители (МЦГ (4,5 мл), ДХМ (4,6 мл)), β -пинен (0,21 мл) и инициатор (0,26 мл 0,1 моль/л раствора TMPCl в МЦГ). Далее реакционную смесь при перемешивании охлаждали до необходимой температуры (-78°C) и термостатировали в течение 10 мин. Полимеризацию начинали добавлением раствора катализатора (0,4 мл 0,5 моль/л раствора $(\text{tBu})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ в МЦГ) и электронодонора (при наличии). Для исследования кинетики полимеризации через определенные промежутки времени отбирали пробы из реакционной смеси ($\sim 1,5$ мл) с помощью пипетки Пастера и стеклянного шприца, предварительно заполненных аргоном. Пробы осаждали в этиловый спирт, содержащий небольшое количество водного раствора аммиака (0,1 %). Полимер отделяли от осадительного раствора центрифугированием и сушили в вакууме до постоянной массы при $45\text{--}50^\circ\text{C}$. Далее синтезированные поли(β -пинены) переосаждали из хлороформа, чтобы избавиться от остатков катализатора. Выход полимера определяли гравиметрически.

Анализ полимеров. Среднечисловую (M_n), средневесовую (M_w) молекулярные массы, а также степень полидисперсности (M_w/M_n) синтезированных полимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии на приборе Ultimate 3000 (*Thermo Scientific Dionex*, Германия), снабженном предколонкой PLgel Mixed 5 μm ($7,5 \times 50$ мм) и колонкой PLgel Mixed-C ($7,5 \times 300$ мм). Использовали рефрактометрический и спектрофотометрический ($\lambda = 255$ нм) детекторы ($T = 35^\circ\text{C}$). В качестве элюента применяли ТГФ. Скорость элюирования составляла 1 мл/мин при температуре 30°C . Величины M_n и M_w/M_n полимеров рассчитывали по кривым элюирования, основываясь на калибровочных зависимостях, полученных с применением полистирольных стандартов EasiCal с M_n в диапазоне $580\text{--}400\,000$ г/моль и $M_w/M_n \leq 1,05$.

Спектры ЯМР ^1H синтезированных поли(β -пиненов) записывали на приборе Bruker AC-500 (Германия) с рабочей частотой 500 МГц в CDCl_3 (5 % раствор полимера) при 25°C . Химические сдвиги определялись относительно сигнала тетраметилсилана.

Результаты и их обсуждение

Катионную полимеризацию β -пинена исследовали в присутствии различных алкилалюминий хлоридов ($(\text{tBu})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$, $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ и Me_2AlCl) в смеси растворителей дихлорметан/метилциклогексан (ДХМ/МЦГ) при -78°C . В качестве инициатора был выбран CumCl , поскольку данное соединение ранее показало высокую эффективность инициирования в контролируемой катионной полимеризации исследуемого монотерпена [21]. В первой серии опытов полимеризацию β -пинена проводили с использованием $(\text{tBu})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ в качестве соинициатора. Полученные результаты представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Результаты $(\text{tBu})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ -соинициируемой катионной полимеризации β -пинена в присутствии CumCl

Table 1

Results of $(\text{tBu})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ -coinitiated cationic polymerization of β -pinene in the presence of CumCl

Номер опыта	$[(\text{tBu})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3]$, ммоль/л	t , с	Конверсия, %	M_n^* , г/моль	$M_n^{\text{теор}*}$, г/моль	M_w/M_n^*
1	40	20	99	2900	6900	2,17
2	20	20	99	7500	6900	1,65
3	10	60	99	3600	6900	2,34

Примечание. Условия полимеризации: $[\beta\text{-пинен}] = 130$ ммоль/л; $[\text{CumCl}] = 2,6$ ммоль/л; ДХМ/МЦГ (1 : 1 по объему); $T = -78^\circ\text{C}$; * – определены методом ГПХ с использованием полистирольных стандартов; ** – рассчитаны из следующего выражения: $M_n^{\text{теор}} = ([\beta\text{-пинен}]/[\text{CumCl}] \times M_n(\beta\text{-пинен}) + M_n(\text{CumCl})) \times \text{конверсия мономера}$.

Как видно из табл. 1, $(\text{tBu})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ -соинициируемая катионная полимеризация β -пинена характеризуется высокой скоростью процесса: во всех опытах полная конверсия мономера была достигнута менее чем за 60 с. Уменьшение концентрации кислоты Льюиса с 40 до 10 ммоль/л не привело к падению скорости расходования мономера в исследованных условиях, но при этом наблюдалось определенное влияние $[(\text{tBu})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3]$ на молекулярно-массовые характеристики синтезированных поли(β -пиненов). Так, при концентрации $[(\text{tBu})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3] = 20$ ммоль/л полимеры характеризовались умеренно широким ММР ($M_w/M_n = 1,65$) и молекулярной массой, которая хорошо коррелировала с теоретически рассчитанной из предположения, что одна молекула инициатора генерирует одну полимер-

ную цепь ($M_n^{\text{эксп}} = 7500$ г/моль, $M_n^{\text{теор}} = 6900$ г/моль). С другой стороны, полимеризация β -пинена при $[(^i\text{Bu})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3]$, равной 40 и 10 ммоль/л, способствовала синтезу только низкомолекулярного продукта ($M_n < 3600$ г/моль) с широким ММР ($M_w/M_n > 2,34$). Поскольку $[(^i\text{Bu})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3] = 20$ ммоль/л была оптимальной в полимеризации β -пинена в присутствии CumCl , данная концентрация кислоты Льюиса использовалась в дальнейших опытах.

Таблица 2

Результаты $(^i\text{Bu})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ -соинициируемой катионной полимеризации β -пинена в присутствии ТМРСИ

Table 2

Results of $(^i\text{Bu})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ -coinitiated cationic polymerization of β -pinene in the presence of ТМРСИ

Номер опыта	Электронодонор	Электронодонор, ммоль/л	t , с	Конверсия, %	M_n^* , г/моль	$M_n^{\text{теор}*}$, г/моль	M_w/M_n^*
1	—	—	50	99	3500	6890	2,37
2	2,6-Лютидин	10	30	17	3800	1180	1,46
3	2,6-Лютидин	4	30	40	2400	2780	1,78
4	2,6-Лютидин	3	30	99	6200	6890	1,55
5	2,6-Лютидин	2	30	99	5800	6890	1,57
6	Ph_2O	15	30	99	3900	6890	2,35
7	Ph_2O	20	30	99	7200	6890	2,00

Примечание. Условия полимеризации: $[\beta\text{-пинен}] = 130$ ммоль/л; $[\text{ТМРСИ}] = 2,6$ ммоль/л; $[(^i\text{Bu})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3] = 20$ ммоль/л; ДХМ/МЦГ (1 : 1 по объему); $T = -78^\circ\text{C}$; * – определены методом ГПХ с использованием полистирольных стандартов; ** – рассчитаны из следующего выражения: $M_n^{\text{теор}} = ([\beta\text{-пинен}]/[\text{ТМРСИ}] \times M_n(\beta\text{-пинен}) + M_n(\text{ТМРСИ})) \times \text{конверсия мономера}$.

Катионная полимеризация β -пинена была далее исследована в присутствии 2-хлор-2,4,4-триметилпентана (ТМРСИ) в качестве инициатора, который является весьма эффективным инициатором катионной полимеризации изобутилена [22]. Из табл. 2 видно, что полимеризация протекала с высокой скоростью, как и в случае с CumCl , приводя к образованию поли(β -пиненов) с низкой молекулярной массой ($M_n = 3500$ г/моль) и широким ММР ($M_w/M_n = 2,37$) при $[(^i\text{Bu})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3] = 20$ ммоль/л. Вероятно, образование низкомолекулярных продуктов связано в первую очередь с побочными процессами передачи/обрыва цепи. Поэтому электронодонорные соединения различной природы и основности (дифениловый эфир (Ph_2O), 2,6-лютидин) были использованы в ТМРСИ-инициируемой полимеризации природного β -пинена для регулирования активности растущих макрокатионов. Показано, что добавка электронодоноров приводит к увеличению молекулярной массы полимеров до 6200 и 7200 г/моль в случае 2,6-лютидина и Ph_2O соответственно при сохранении высокой скорости процесса полимеризации (см. табл. 2). Было установлено, что в присутствии высоких концентраций 2,6-лютидина ($[2,6\text{-лютидин}] > 4$ ммоль/л) полимеризация прекращается при неполных значениях конверсии мономера. При этом предельное значение конверсии увеличивалось с уменьшением концентрации 2,6-лютидина (рис. 3). Данное наблюдение может быть объяснено необратимым связыванием протонов с 2,6-лютидином (протонной ловушкой), что приводит к обрыву кинетической цепи (рис. 4).

Эффективность 2,6-лютидина как протонной ловушки в полимеризации β -пинена также подтверждается уменьшением показателя полидисперсности образцов синтезированного полимера

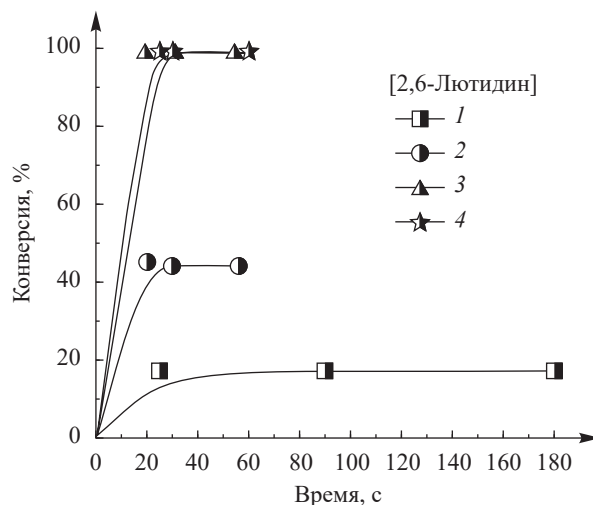


Рис. 3. Зависимость конверсии мономера от времени для катионной полимеризации в присутствии иницирующей системы ТМРСИ/2,6-лютидин/ $(^i\text{Bu})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ при различных концентрациях электронодонора: 1 – 10 ммоль/л; 2 – 4 ммоль/л; 3 – 3 ммоль/л; 4 – 2 ммоль/л

Fig. 3. Conversion vs time for cationic polymerization of β -pinene in the presence of initiating system ТМРСИ/2,6-lutidine/ $(^i\text{Bu})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ at different concentration of electron donor: 1 – 10 mmol/L; 2 – 4 mmol/L; 3 – 3 mmol/L; 4 – 2 mmol/L

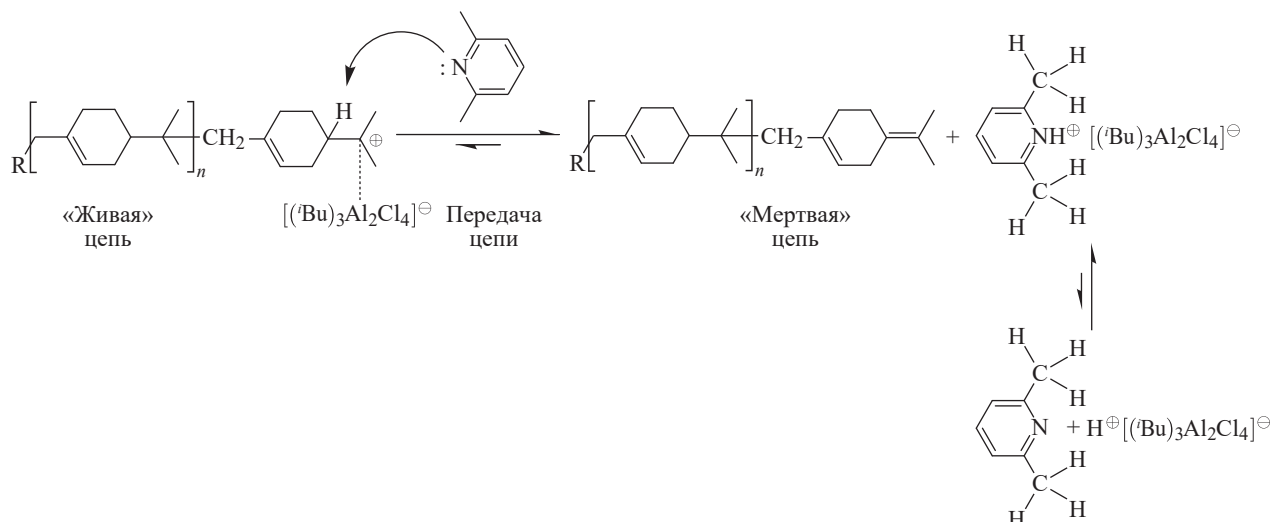


Рис. 4. Механизм реакции передачи цепи на 2,6-лютидин

Fig. 4. Mechanism of chain transfer reaction to 2,6-lutidine

($M_w/M_n = 1,55–1,57$), что, вероятно, связано с подавлением протонного иницирования в присутствии 2,6-дизамещенного пиридина, тогда как высокая полидисперсность ($M_w/M_n = 2,00–2,35$) сохранялась при добавлении такого слабого основания, как Ph_2O .

$\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ -соиницируемую катионную полимеризацию β -пинена проводили в присутствии различных электронодонорных добавок (Ph_2O , 2,6-лютидин, дибутиловый эфир (Bu_2O), этилацетат (EtOAc)) с использованием CumCl в качестве инициатора. Как показано в табл. 3, при концентрации добавок, равной 20 ммоль/л, только в случае Ph_2O была достигнута высокая конверсия мономера ($>95\%$). Предположительно более сильные основания образуют прочные комплексы с кислотой Льюиса, что, в свою очередь, приводит к значительному снижению скорости полимеризации вплоть до ее полного прекращения. При этом, несмотря на неполную конверсию, только в случае 2,6-лютидина молекулярная масса синтезированных поли(β -пиненов) коррелировала с теоретической и наблюдалось узкое ММР ($M_w/M_n = 1,34$).

Таблица 3

Результаты $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ -соиницируемой катионной полимеризации β -пинена в присутствии CumCl

Table 3

Results of $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ -coinitiated cationic polymerization of β -pinene in the presence of CumCl

Номер опыта	Электронодонор	t , с	Конверсия, %	M_n^* , г/моль	$M_n^{\text{теор**}}$, г/моль	M_w/M_n^*
1	Ph_2O	60	95	4700	6600	1,59
2	Bu_2O	50	14	5000	980	1,67
3	EtOAc	25	16	4000	1100	1,46
4	2,6-Лютидин	50	27	3300	3500	1,34

Примечание. Условия полимеризации: $[\beta\text{-пинен}] = 130$ ммоль/л; $[\text{CumCl}] = 2,6$ ммоль/л; $[\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3] = 20$ ммоль/л; ДХМ/МЦГ (1 : 1 по объему); $T = -78^\circ\text{C}$; * – определены методом ГПХ с использованием полистирольных стандартов; ** – рассчитаны из следующего выражения: $M_n^{\text{теор}} = ([\beta\text{-пинен}]/[\text{CumCl}] \times M_n(\beta\text{-пинен}) + M_n(\text{CumCl})) \times \text{конверсия мономера}$.

Представленные выше результаты показали, что в присутствии $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ и $(\text{tBu})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ катионная полимеризация β -пинена протекает с очень высокой скоростью, которая остается неизменной при введении в систему электронодонорного компонента. По этой причине более слабая кислота Льюиса Me_2AlCl была далее исследована в качестве катализатора катионной полимеризации β -пинена. Полимеризацию проводили с использованием CumCl в качестве инициатора в среде ДХМ/МЦГ (2 : 3 по объему) при -78°C . В результате было установлено, что в присутствии Me_2AlCl наблюдается заметное уменьшение скорости расходования мономера в реакционной среде. Конверсия мономера росла со временем полимеризации и достигала высоких значений ($>80\%$) (рис. 5, а). Также линейный вид имела зависимость конверсии мономера от времени полимеризации в рамках уравнения реакции первого порядка, что говорит об отсутствии реакций обрыва цепи в ходе стадии роста (см. рис. 5, а).

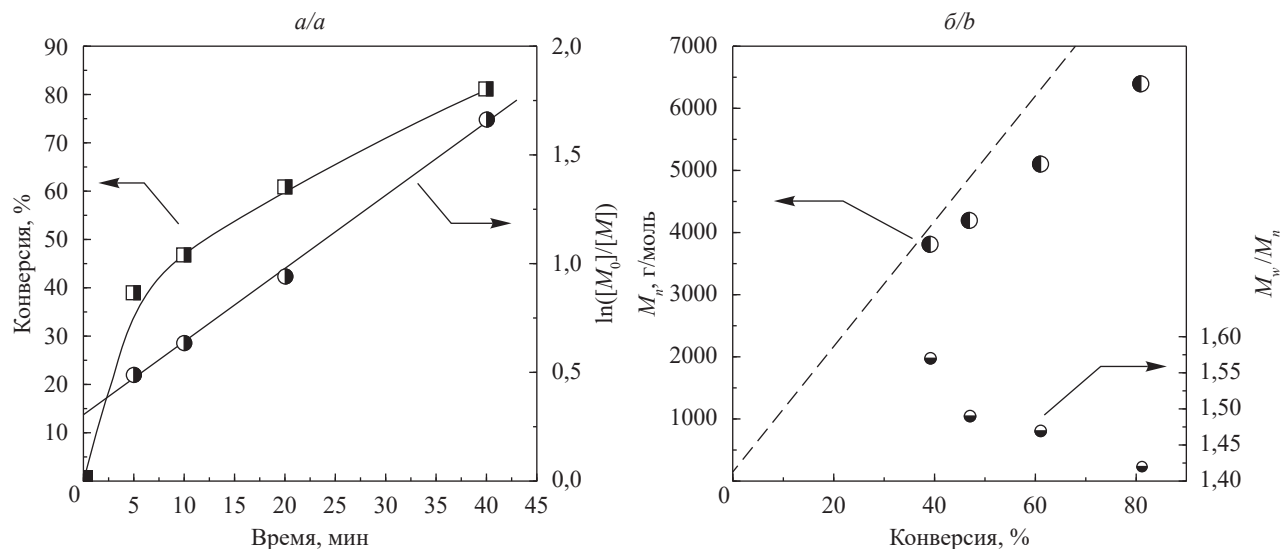


Рис. 5. Зависимости конверсии мономера и $\ln([M_0]/[M])$ от времени (а) и M_n , M_w/M_n от конверсии мономера (б) для катионной полимеризации β -пинена в присутствии Me_2AlCl : $[\beta\text{-пинен}] = 150$ ммоль/л; $[\text{Me}_2\text{AlCl}] = 10$ ммоль/л; $[\text{CumCl}] = 2$ ммоль/л

Fig. 5. Conversion and $\ln([M_0]/[M])$ vs time (a) and M_n , M_w/M_n vs monomer conversion (b) for cationic polymerization of β -pinene in the presence of Me_2AlCl : $[\beta\text{-pinene}] = 150$ mmol/L; $[\text{Me}_2\text{AlCl}] = 10$ mmol/L; $[\text{CumCl}] = 2$ mmol/L

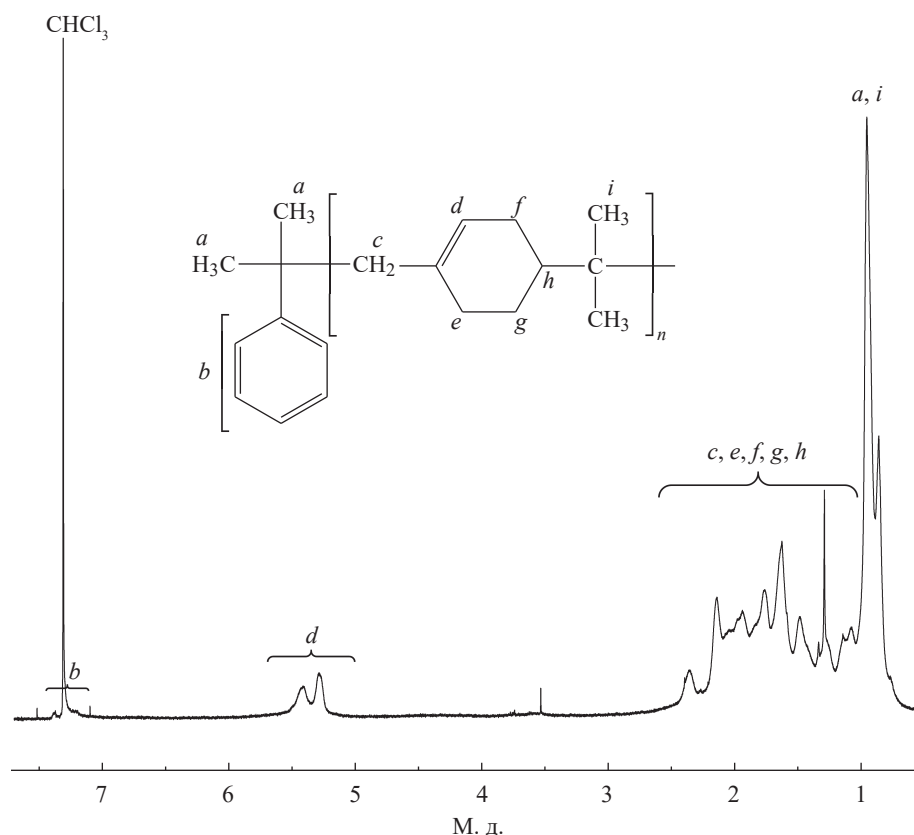


Рис. 6. Спектр ЯМР ^1H образца поли(β -пинена), синтезированного в присутствии Me_2AlCl ($M_n = 6400$ г/моль, $M_w/M_n = 1,42$)

Fig. 6. Spectrum NMR ^1H of poly(β -pinene) sample, synthesized in the presence of Me_2AlCl ($M_n = 6400$ g/mol, $M_w/M_n = 1.42$)

На контролируемый характер Me_2AlCl -соинициируемой катионной полимеризации β -пинена также указывают линейный рост среднечисловой молекулярной массы синтезированных полимеров с увеличением конверсии мономера и относительно невысокие коэффициенты полидисперсности ($M_w/M_n < 1,43$) (рис. 5, б). Стоит также отметить, что значения M_w/M_n уменьшались в ходе процесса

полимеризации, что также является характерной чертой «живой»/контролируемой катионной полимеризации (см. рис. 5, б). Молекулярная масса поли(β -пиненов) была несколько ниже в сравнении с рассчитанными значениями (конверсия 81 %, $M_n^{\text{эксп}} = 6400$ г/моль и $M_n^{\text{теор}} = 8280$ г/моль), что может быть связано с погрешностью определения M_n методом гель-проникающей хроматографии с использованием полистирольных стандартов.

Микроструктура поли(β -пиненов), синтезированных в присутствии Me_2AlCl , была исследована методом спектроскопии ЯМР ^1H . Спектр ЯМР ^1H образца полимера, полученного в данной работе, содержит хорошо разрешимый сигнал в области 5,18–5,25 м. д., который относится к олефиновым протонам циклогексеновых фрагментов основной цепи (рис. 6). Алифатические протоны образуют широкий резонанс в области 0,6–2,6 м. д., в котором выделяется интенсивный сигнал метильных групп, содержащихся в основной цепи. В спектре также присутствует малоинтенсивный сигнал в области 7,12–7,36 м. д., который соответствует ароматическим протонам фрагмента инициатора, что говорит об эффективности кумилхлорида в иницировании катионной полимеризации β -пинена. Сигналы протонов концевых групп не были найдены в изученном спектре ЯМР ^1H синтезированного поли(β -пинена) из-за перекрытия с протонами основной цепи.

Заключение

В данной работе была исследована катионная полимеризация β -пинена в присутствии ряда алкил-алюминий хлоридов ($(^i\text{Bu})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$, $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ и Me_2AlCl). Было установлено, что только в присутствии иницирующей системы $\text{CumCl}/\text{Me}_2\text{AlCl}$ полимеризация протекает в контролируемом режиме с образованием поли(β -пиненов) с молекулярной массой, хорошо коррелирующей с теоретически рассчитанной, и относительно узким ММР ($M_w/M_n < 1,42$). Полимеризация характеризуется очень высокой скоростью процесса и приводит к образованию полимеров с низкой молекулярной массой ($M_n < 4000$ г/моль) и широким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n > 1,6$) при использовании $(^i\text{Bu})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ и $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ в качестве катализаторов. Показано, что 2,6-лютидин является эффективной протонной ловушкой в $(^i\text{Bu})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ -соиницируемой катионной полимеризации β -пинена и при невысоких концентрациях (2 и 3 ммоль/л) способствует образованию полимеров с относительно высокой молекулярной массой ($M_n > 6200$ г/моль) и умеренно широким ММР ($M_w/M_n > 1,55$), тогда как другие исследованные электронодоноры демонстрируют низкую эффективность в присутствии исследованных кислот Льюиса.

Библиографические ссылки / References

1. Zhu Y, Romain C, Williams CK. Sustainable polymers from renewable resources. *Nature*. 2016;540:354–362. DOI: 10.1038/nature21001.
2. Meier MAR, Metzger JO, Schubert US. Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science. *Chemical Society Reviews*. 2007;36:1788–1802. DOI: 10.1039/B703294C.
3. Williams CK, Hillmyer MA. Polymers from renewable resources: a perspective for a special issue of polymer reviews. *Polymer Reviews*. 2008;48(1):1–10. DOI: 10.1080/15583720701834133.
4. Holmberg AL, Reno KH, Wool RP, Ebbs TH, III. Biobased building blocks for the rational design of renewable block polymers. *Soft Matter*. 2014;10(38):7405–7424. DOI: 10.1039/C4SM01220H.
5. Gandini A, Lacerda TM. From monomers to polymers from renewable resources: recent advances. *Progress in Polymer Science*. 2015;48:1–39. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2014.11.002.
6. Llevot A, Dannecker P-K, von Czapiewski M, Over LC, Söyler Z, Meier MAR. Renewability is not enough: recent advances in the sustainable synthesis of biomass-derived monomers and polymers. *Chemistry European Journal*. 2016;22(33):11510–11521. DOI: 10.1002/chem.201602068.
7. Winnacker M, Rieger B. Recent progress in sustainable polymers obtained from cyclic terpenes: synthesis, properties, and application potential. *ChemSusChem*. 2015;8(15):2455–2471. DOI: 10.1002/cssc.201500421.
8. Thomsett MR, Moore JC, Buchard A, Stockman RA, Howdle SM. New renewably-sourced polyesters from limonene-derived monomers. *Green Mater*. 2019;21(1):115–134. DOI: 10.1039/C8GC02957A.
9. Sahu P, Bhowmick AK, Kali G. Terpene based elastomers: synthesis, properties, and applications. *Processes*. 2020;8(5):553. DOI: 10.3390/pr8050553.
10. Baser KHC, Buchbauer G, editors. *Handbook of essential oils: science, technology, and applications*. Boca Raton: CRC Press; 2009. 991 p.
11. Roberts WJ. A study of the polymerization of α - and β -pinene with Friedel – Crafts type catalysts. *Journal of the American Chemical Society*. 1950;73(2):1226–1230. DOI: 10.1021/ja01159a044.
12. Kennedy JP. *Cationic polymerization of olefins: a critical inventory*. New York: Wiley-Interscience; 1975. 337 p.
13. Lu J, Kamigaito M, Sawamoto M, Higashimura T, Deng JX. Living cationic isomerization polymerization of β -pinene. 1. Initiation with HCl -2-chloroethyl vinyl ether adduct/ $\text{TiCl}_3(\text{O}i\text{Pr})$ in conjunction with $n\text{-Bu}_4\text{NCl}$. *Macromolecules*. 1997;30(1):22–26. DOI: 10.1021/ma960118t.

14. Lu J, Kamigaito M, Sawamoto M, Higashimura T, Deng JX. Living cationic isomerization polymerization of β -pinene. 2. Synthesis of block and random copolymers with styrene or p-methylstyrene. *Macromolecules*. 1997;30(1):27–31. DOI: 10.1021/ma9610976.
15. Martinez F. Cationic polymerization of β -pinene. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. 1984;22(3):673–677. DOI: 10.1002/pol.1984.170220317.
16. Lu J, Kamigaito M, Sawamoto T, Higashimura T, Deng JX. Cationic polymerization of β -pinene with $\text{AlCl}_3/\text{SbCl}_3$ binary catalyst: comparison with α -pinene polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*. 1996;61(6):1011–1016. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19960808)61:6<1011::AID-APP15>3.0.CO;2-Z.
17. Guine RPF, Castro JAAM. Polymerization of β -pinene with ethylaluminum dichloride ($\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$). *Journal of Applied Polymer Science*. 2001;82(10):2558–2565. DOI: 10.1002/app.2107.
18. Satoh K, Sugiyama H, Kamigaito M. Biomass-derived heat-resistant alicyclic hydrocarbon polymers: poly(terpenes) and their hydrogenated derivatives. *Green Chemistry*. 2006;8(10):878–882. DOI: 10.1039/B607789G.
19. Yu P, Li A-L, Liang H, Lu J. Polymerization of β -pinene with Schiff-base nickel complexes catalyst: synthesis of relatively high molecular weight poly(β -pinene) at high temperature with high productivity. *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 2007;45(16):3739–3746. DOI: 10.1002/pola.22124.
20. Kukhta NA, Vasilenko IV, Kostjuk SV. Room temperature cationic polymerization of β -pinene using modified AlCl_3 catalyst: toward sustainable plastics from renewable biomass resources. *Green Chemistry*. 2011;13(9):2362–2364. DOI: 10.1039/C1GC15593H.
21. Satoh K, Nakahara A, Mukunoki K, Sugiyama H, Saito H, Kamigaito M. Sustainable cycloolefin polymer from pine free oil for optoelectronics material: living cationic polymerization of β -pinene and catalytic hydrogenation for high-molecular-weight hydrogenated poly(β -pinene). *Polymer Chemistry*. 2014;5(9):3222–3240. DOI: 10.1039/C3PY01320K.
22. Hadjikyriacou S, Acar M, Faust R. Living and controlled polymerization of isobutylene with alkylaluminum halides as coinitiators. *Macromolecules*. 2004;37(20):7543–7547. DOI: 10.1021/ma049082s.

Статья поступила в редколлегию 29.07.2020.
Received by editorial board 29.07.2020.