

УДК 678.742.21

СИНТЕЗ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА С ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ ПЛАВЛЕНИЯ В СРЕДЕ ОКТАФТОРБУТАНА

© 2023 г. Н. А. Распутин¹, И. А. Власов¹, С. В. Яковлев¹, Г. А. Артемьев^{1,2}, И. Л. Никонов^{1,2,*},
Д. С. Копчук^{1,2}, А. И. Матерн², академик РАН В. Н. Чарушин^{1,2}

Поступило 25.06.2022 г.

После доработки 07.10.2022 г.

Принято к публикации 19.10.2022 г.

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен с повышенной температурой плавления (T_m) до 144°C успешно получен методом суспензионной полимеризации в среде 1,4-*H*-октафторбутана, инициируемой катализаторами Циглера–Натты. Данный метод позволяет успешно проводить полимеризацию при температуре, близкой к комнатной, и давлении этилена, близком к атмосферному. Полученные полиэтилены были охарактеризованы с помощью ИК-спектроскопии, элементного анализа и дериватографических исследований. С помощью последних были получены данные о температурах плавления и степенях кристалличности синтезированных полимеров.

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен, суспензионная полимеризация, фторированная среда, 1,4-*H*-октафторбутан, дериватографические исследования

DOI: 10.31857/S2686953522600350, **EDN:** EVVTYW

ВВЕДЕНИЕ

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) является полимером, имеющим молекулярную массу от 3.5 МДа и представляющим собой молекулярные цепочки большой длины, благодаря чему в нем имеет место усиление межмолекулярных взаимодействий, что приводит к более эффективной передаче механической нагрузки. Вследствие этого СВМПЭ обладает уникальными физико-механическими свойствами, отличными от других разновидностей полиэтилена, в частности, самой высокой ударной вязкостью среди всех термопластов. Поэтому он является крайне важным конструкционным материалом для использования в экстремальных условиях эксплуатации [1, 2]. Однако в большинстве случаев полиэтилен имеет достаточно низкую температуру плавления по сравнению с другими высокопрочными волокнами [3]. В этой связи получение полиэтилена, обладающего по-

вышенной температурой плавления, является крайне актуальной задачей.

В литературе описан ряд примеров синтеза высокоплавкого СВМПЭ, большинство которых основано на использовании классических катализаторов Циглера–Натты, однако в последнее время все больше набирает популярность метод гомогенной полимеризации с применением однокцентровых каталитических систем [4]. Так, в ряде работ сообщается об использовании комплексов никеля в качестве инициаторов гомогенной полимеризации в толуоле с получением СВМПЭ с температурой плавления (T_m) до 132°C [5–7]. Также имеются примеры использования комплексов хрома [8–10], ванадия [11], титана [12] и циркония [13] для гомогенного синтеза СВМПЭ различного строения и молекулярно-массового распределения с T_m до 141°C. В некоторых публикациях сообщается об использовании дисперсных систем в качестве среды для проведения реакции. Например, при проведении реакции в водных эмульсиях применение катализаторов никелевой группы позволяет получить высокоплавкие полиэтилены с T_m до 140°C [14, 15].

Подобные методы гомогенной полимеризации с помощью катализаторов Циглера–Натты также широко используются и в отношении высших гомологов этилена с целью получения различных полиолефинов. При этом на практике

¹Институт органического синтеза
им. И.Я. Постовского, Уральское отделение
Российской академии наук, 620219 Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет
им. Б.Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия

*E-mail: igor.nikonov.ekb@gmail.com

применение данной методологии сопряжено с рядом сложностей, связанных с очисткой продуктов и нерегулярностью их строения. Между тем данных недостатков лишен метод суспензионной полимеризации поли- α -олефинов в среде фторированных алканов [16, 17]. Согласно данной методике ранее были получены сверхвысокомолекулярные поли-1-гексен, поли-1-октен и поли-1-децен регулярного строения с высокими (до 62%) выходами [18, 19]. Таким образом, нами представляется целесообразным расширить область применения данного метода за счет получения СВМПЭ, что и является целью данной работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Spectrum Two (Perkin Elmer), оснащенном приставкой НПВО с алмазным кристаллом в диапазоне 4000–400 см^{-1} . Элементные анализы выполнены на автоматическом анализаторе CNH PE 2400 Perkin Elmer Instruments. Дериватографический анализ проводили на приборе TGA/DSC 1 фирмы Mettler Toledo. Исследование проводили при скорости нагрева 10 $^{\circ}\text{C}$ мин $^{-1}$ в токе аргона (60 мл мин $^{-1}$).

Все реагенты использовались без предварительной очистки, если не указано иначе: этилен газообразный марки А (99.9%, компания “МосТехГаз”) соответствует ГОСТ 5457-75; 1,4*H*-Октафторбутан 96% (AlfaChemistry, кат. номер ACM377366); триизобутилалюминий (1.0 М раствор в гексане, “Sigma-Aldrich”, кат. номер 423793); изопропиловый спирт ч. д. а. и соляная кислота х. ч. (АО Вектон); аргон газообразный особой чистоты марки 5.0 (99.999%, АО “Линде Уралтегаз”) соответствует ТУ 2114-004-46642181-2018; модифицированный титан-магниевый катализатор был получен в соответствии с описанной методикой [16].

Общая методика синтеза полиэтиленов. В стеклянный реактор марки LR-2.ST the Versatile объемом 2 л, снабженный датчиком температуры, перемешивающим устройством и термостатом, помещали 1 л 1,4*H*-октафторбутана, предварительно перегнанного над прокаленными цеолитами, после чего заполняли реакционный сосуд аргоном для создания инертной атмосферы и доводили температуру растворителя до 30, 0 или –20 $^{\circ}\text{C}$. Затем в реактор вносили 1.0 М раствор триизобутилалюминия в гексане (10 мл), модифицированный титан-магниевый катализатор (5 мл), включали перемешивающее устройство и замещали газообразный аргон в реакционном сосуде на этилен при постоянном абсолютном давлении 1.1 атм. Реакционную массу выдерживали при температуре не выше 25, 5 или –15 $^{\circ}\text{C}$ в течение 2 ч, после чего подачу этилена останавливали и продували реактор аргоном. Полученную суспензию

отфильтровывали, осадок суспендировали в 300 мл 5%-й соляной кислоты с добавлением 20 мл изопропилового спирта в течение 2 ч, отфильтровывали повторно и промывали дистиллированной водой. Осадок влажного полиэтилена сушили в вакууме при 70 $^{\circ}\text{C}$ в течение 12 ч.

Выходы продуктов: 102 г, 111 г или 107 г (в зависимости от температуры проведения реакции). ИК, см^{-1} : 718, 731, 1462, 1472, 2848, 2915. Найдено, %: С, 81.63; Н, 14.03. Вычислено для $(\text{C}_2\text{H}_4)_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.086n}$, %: С, 81.22; Н, 14.12. Данные ИК-спектроскопии и элементного анализа идентичны для всех продуктов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

СВМПЭ был получен по ранее описанной методике синтеза поли- α -олефинов [19] с использованием 1,4*H*-октафторбутана в качестве инертной среды и суспендированного в нем титан-магниевого катализатора при следующих начальных температурах фторированной среды: –20, 0 или 30 $^{\circ}\text{C}$. Избранный диапазон температурных режимов призван выявить корреляцию термических свойств получаемого полиэтилена с тепловыми условиями его синтеза. Выбор фторированного растворителя был обусловлен рядом иных факторов. Прежде всего в большинстве описанных в литературе примеров гомогенная полимеризация этилена в СВМПЭ осуществляется в среде толуола и требует использования дорогостоящих каталитических систем [4] (например, металлоценовых комплексов переходных металлов с сокатализаторами, такими как метилалюмоксаны), а также в ряде случаев специальных экспериментальных условий, таких как низкая или высокая температура синтеза (в диапазонах от –15 до 100 $^{\circ}\text{C}$) [20, 21], продолжительное время реакции (4–16 ч) [22] и высокое давление подачи этилена (чаще всего в несколько раз превышающее атмосферное, а в ряде случаев достигающее 20–40 бар) [5, 22–25], что непривлекательно с практической точки зрения. Также имеются немногочисленные примеры проведения полимеризации в растворах гептана [26, 27] и ТГФ [23], а также в водных эмульсиях [14, 15], что сокращает время реакции и приближает температуру ее проведения к комнатной, но не снимает необходимости подачи этилена под высоким давлением. Кроме того, ранее полученные нами экспериментальные данные показали предпочтительность использования октафторбутана в синтезе полиолефинов благодаря пониженной температуре гомогенизации смесей с α -олефинами, по сравнению с другими перфторалканами [19], а также высокой растворимостью газов в нем. Как следствие, в данной работе подача этилена в реакционную массу осуществлялась под давлением не выше 1.1 бар в течение 2 ч.

Полиэтилены, полученные по схеме 1, были охарактеризованы на основании данных ИК-спектроскопии, элементного анализа, а также дериватографических исследований. В частности, на ИК-спектрах присутствуют характерные сигналы асимметрических и симметрических валентных колебаний в областях 2915 и 2848 см⁻¹ соответственно, а также деформационные маятниковые колебания в области 718–731 см⁻¹ для метиленовых фрагментов, что соответствует ранее опубликованным данным для полиэтилена высокой плотности [28]. Кроме того, исходя из данных элементного анализа, образцы полиэтилена, вероятно, представляют собой кристаллогидраты состава (C₂H₄)_n · (H₂O)_{0,086n}, что выражается в пониженном содержании углерода в мономерном звене относительно рассчитанного теоретически более чем на 4%, в то время как аналогичный показатель для водорода сопоставим с расчетным. Более точно установить структуру полученных СВМПЭ с определением молекулярной массы и молекулярно-массового распределения при помощи метода гелепроникающей хроматографии (ГПХ) в рамках данной работы не представляется возможным ввиду нерастворимости полимеров в стандартных растворителях, применяемых в ГПХ, таких как ТГФ, вода, метанол, хлороформ, толуол и др.

Для анализа термических свойств полученных полиэтиленов были проведены дериватографические исследования, включающие в себя термогравиметрию и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК), и были получены соответствующие графические зависимости.

Согласно данным термогравиметрии (рис. 1), в интервале нагрева образцов полимеров от начальной температуры эксперимента до 140°C наблюдается потеря массы 0.64–1.45%. При этом для всех образцов наибольший градиент убыли массы наблюдается на участке 95–105°C, после чего термогравиметрические кривые изменяются по гиперболическому закону. Полученные результаты косвенно подтверждают данные элементного анализа о наличии ассоциированных молекул воды в синтезированных СВМПЭ.

Методом ДСК (рис. 2) получены данные о температуре плавления (T_m), а также о степени кристалличности полимеров.

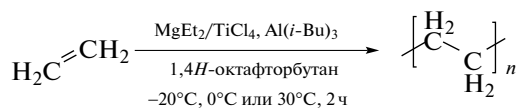


Схема 1. Синтез СВМПЭ.

Так, было установлено, что для всех синтезированных СВМПЭ процесс плавления лежит в диапазоне 131–157°C с разностью температур начала и конца эффекта 23–25°C, что значительно ниже, чем обычно наблюдается для полиэтиленов данного типа, у которых эта разница достигает 35–45°C. Вдобавок, форма сигнала во всех случаях близка к параболической, что также отличает полученные образцы от описанных ранее аналогов, у которых в большинстве случаев возрастание энтальпии плавления до пикового значения развивается по гиперболическому закону [7, 11, 14, 15]. Значения степени кристалличности определены относительно теоретического максимума энтальпии плавления для стопроцентно кристаллического полиэтилена, который составляет 293 Дж г⁻¹ [29]. Энтальпии плавления образцов вычислены путем интегрирования соответствующих пиков. Таким образом, степень кристалличности образцов СВМПЭ, синтезированных при различных температурах, лежит в диапазоне 53.18–59.29%, что является типичным для полимеров данного типа. Полученные в ходе ДСК характеристики СВМПЭ представлены в табл. 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами был успешно осуществлен синтез СВМПЭ методом суспензионной полимеризации при использовании катализатора Циглера–Натты в 1,4H-октафторбутане и найдены условия для проведения реакции в мягких условиях: при температурах не более 30°C и давлении этилена не более 1.1 атм. Результаты дериватографических исследований полимеров показали, что T_m полученных образцов полиэтилена выше, чем у аналогичных полимеров, и достигает 144°C, что повышает их термостойкость. Кроме того, полученные СВМПЭ обладают высокой степенью кристалличности (до 59%). Показано,

Таблица 1. Результаты калориметрических исследований СВМПЭ

Начальная температура синтеза, °C	Плавление образца			Энтальпия плавления, Дж г ⁻¹	Степень кристалличности, %
	Начало эффекта, °C	Пик, °C	Конец эффекта, °C		
–20	130.87	141.68	153.86	164.44	56.12
0	131.16	143.83	156.64	155.83	53.18
30	131.62	142.35	155.81	173.71	59.29

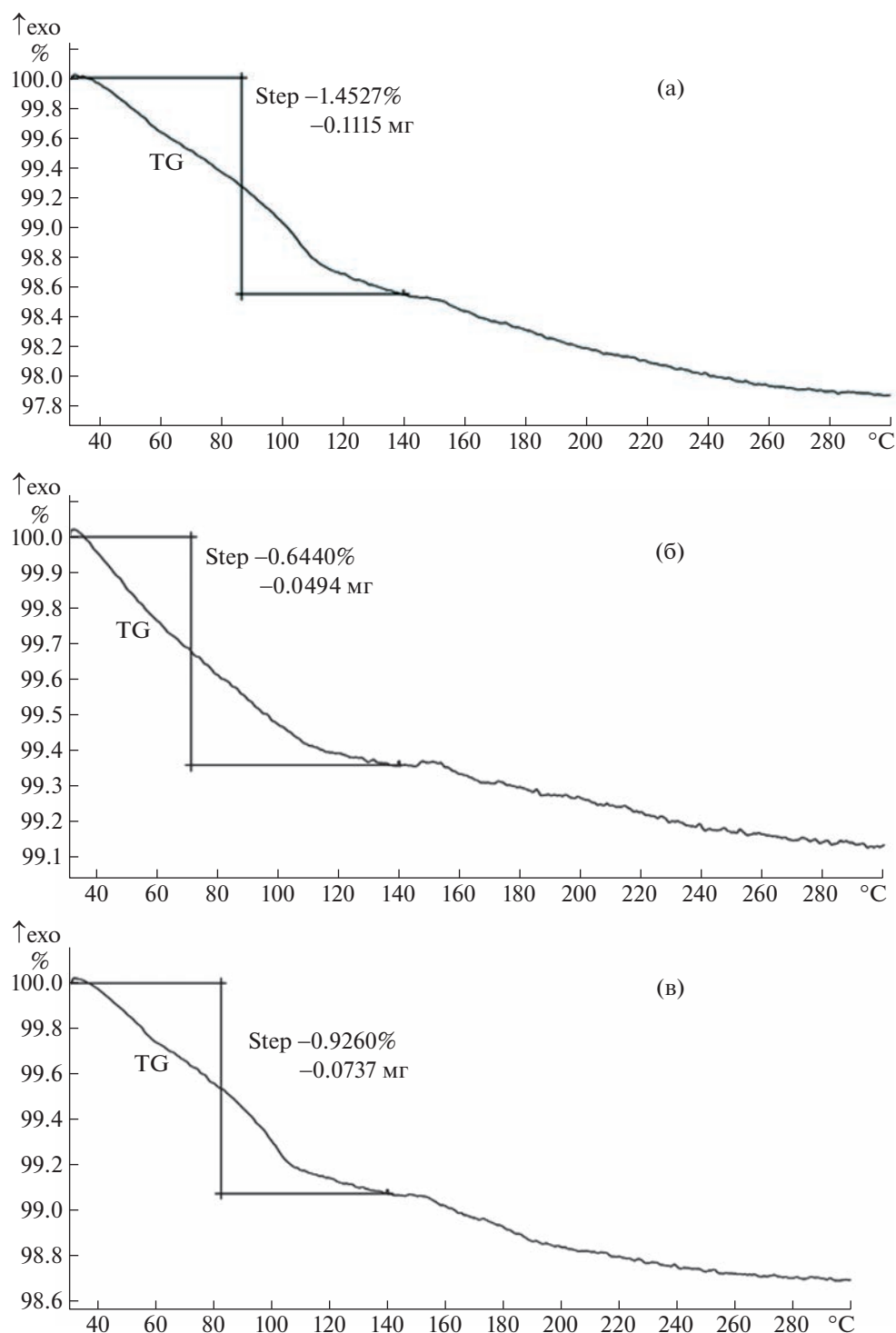


Рис. 1. Термогравиметрические кривые образцов СВМПЭ, синтезированных при начальной температуре перфторированной среды: -20°C (а), 0°C (б), 30°C (в).

что варьирование температуры проведения полимеризации от -20 до 30°C не оказывает существенного влияния на вышеупомянутые характеристики продукта. Следовательно, разработанная нами методика позволяет при любой температуре

синтеза в данном диапазоне получить СВМПЭ, являющийся перспективной основой для создания конструкционных материалов различного назначения, в том числе используемых при высоких температурах эксплуатации.

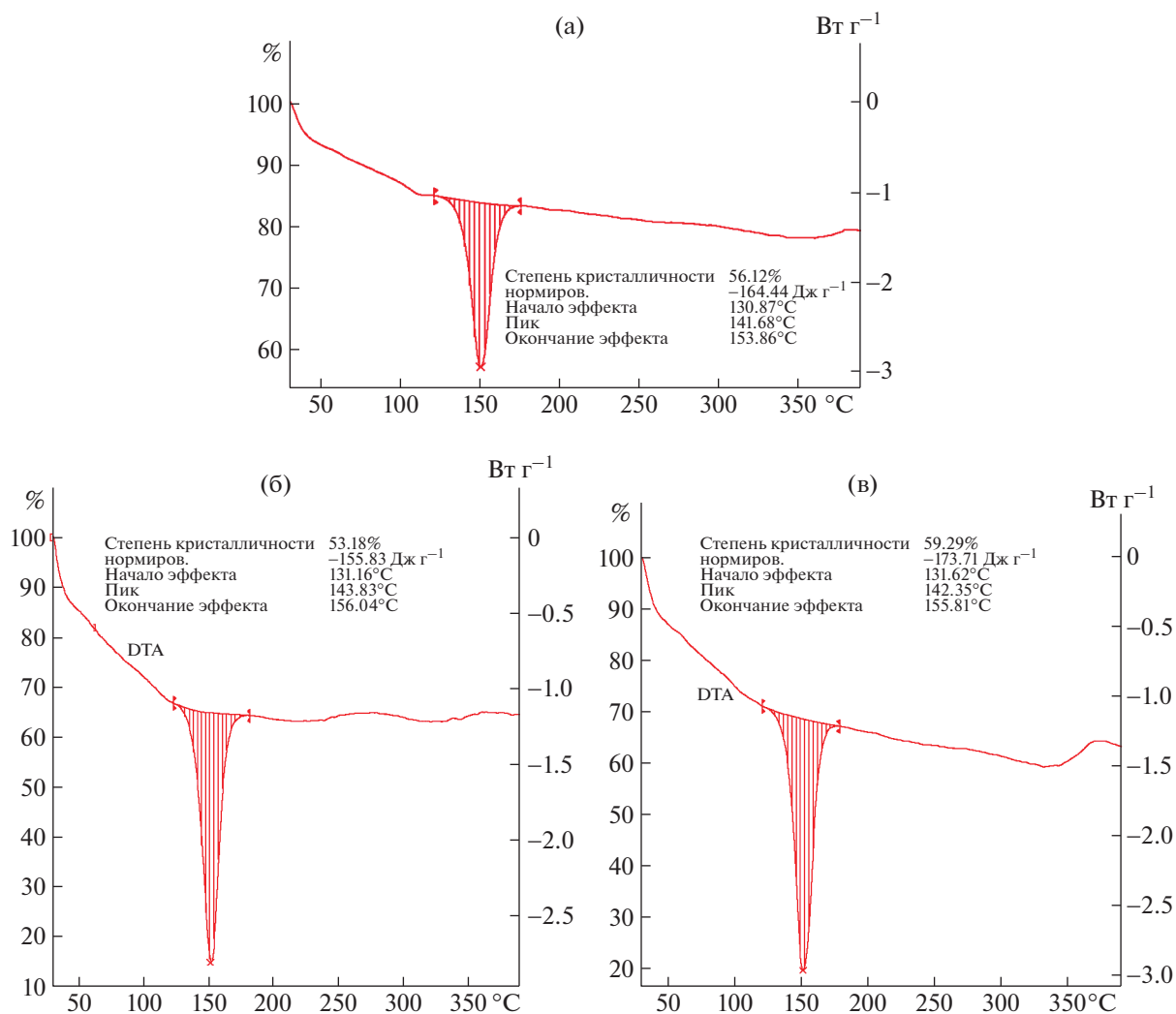


Рис. 2. Кривые ДСК образцов СВМПЭ, синтезированных при начальной температуре перфторированной среды: -20°C (а), 0°C (б), 30°C (в).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования “Спектроскопия и анализ органических соединений” (ЦКП САОС) на базе ИОС УрО РАН за проведение ИК-спектроскопии и элементного анализа полученных в ходе работы полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The UHMWPE handbook: ultra-high molecular weight polyethylene in total joint replacement. 1st ed. Kurtz S. (Ed.). New York: Academic Press, 2004. 379 p.
2. Stein H.L. Ultrahigh molecular weight polyethylenes (UHMWPE). In: Engineered materials handbook, 1998. V. 2. P. 167.
3. Handbook of fiber science and technology. V. 3: High technology fibers. Lewin M., Preston J. (Eds.). CRC Press, 1996.
4. Antonov A.A., Bryliakov, K.P. // Eur. Polym. J. 2021. V. 142. Art. 110162. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.110162>
5. Chen Z., Mesgar M., White P.S., Daugulis O., Brookhart M. // ACS Catal. 2015. V. 5. № 2. P. 631–636. <https://doi.org/10.1021/cs501948d>
6. Zou C., Dai S., Chen C. // Macromolecules. 2018. V. 51. P. 49–56. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b02156>
7. Tan C., Pang W.M., Chen C.L. // Chinese J. Polym. Sci. 2019. V. 37. P. 974–980. <https://doi.org/10.1007/s10118-019-2232-1>
8. Sun M., Mu Y., Wu Q., Gao W., Ye L. // New J. Chem. 2010. V. 34. P. 2979–2987. <https://doi.org/10.1039/c0nj00439a>
9. Romano D., Ronca S., Rastogi S. // Macromol. Rapid Commun. 2015. V. 36. № 3. P. 327–331. <https://doi.org/10.1002/marc.201400514>
10. Huang C., Vignesh A., Bariashir C., Ma Y., Sun Y., Sun W.-H. // New J. Chem. 2019. V. 43. P. 11307–

11315.
<https://doi.org/10.1039/C9NJ02793A>
11. *Spronck M., Klein A., Blom B., Romano D. Z.* // *Anorg. Allg. Chem.* 2018. V. 644. P. 993–998.
<https://doi.org/10.1002/zaac.201800165>
12. *Tuskaev V.A., Gagieva S.Ch., Kurmaev D.A., Bogdanov V.S., Magomedov K.F., Mikhaylik E.S., Golubev E.K., Buzin M.I., Nikiforova G.G., Vasil'ev V.G., Khrustalev V.N., Dorovatovskii P.V., Bakirov A.V., Shcherbina M.A., Dzhevakov P.B., Bulyshev B.M.* // *Appl. Organomet. Chem.* 2021. V. 35. № 7. Art. e6256.
<https://doi.org/10.1002/aoc.6256>
13. *Liu K., Wu Q., Mu X., Gao W., Mu Y.* // *Polyhedron.* 2013. V. 52. P. 222–226.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2012.09.044>
14. *Schnitte M., Scholliers J.S., Riedmiller K., Mecking S.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2020. V. 59. № 8. P. 3258–3263.
<https://doi.org/10.1002/anie.201913117>
15. *Kenyon P., Mecking S.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. № 39. P. 13786–13790.
<https://doi.org/10.1021/jacs.7b06745>
16. *Несын Г.В., Станкевич В.С., Сулейманова Ю.В., Шелудченко С.С., Еремкин С.М., Казаков Ю.М.* Способ получения антитурбулентной присадки суспензионного типа. Патент РФ 2443720 С1. 2010.
17. *Русинов П.Г., Балашов А.В., Нифантьев И.Е.* Способ получения противотурбулентной присадки и противотурбулентная присадка, полученная на его основе. Патент РФ 2579583 С1. 2015.
18. *Yakovlev S.V., Artem'ev G.A., Rasputin N.A., Rusinov P.G., Nifant'ev I.E., Charushin V.N., Kopchuk D.S.* // *AIP Conf. Proceedings.* 2019. V. 2063. Art. 040067.
<https://doi.org/10.1063/1.5087399>
19. *Распутин Н.А., Яковлев С.В., Артемьев Г.А., Русинов П.Г., Нифантьев И.Э., Никонов И.Л., Копчук Д.С.* // *Журн. прикл. химии.* 2021. Т. 94. № 6. С. 722–727.
<https://doi.org/10.31857/S0044461821060062>
20. *Yan Q., Tsutsumi K., Nomura K.* // *RSC Adv.* 2017. V. 7. P. 41345–41358.
<https://doi.org/10.1039/c7ra07581b>
21. *Guo L., Dai S., Chen C.* // *Polymers.* 2016. V. 8 № 2. Art. 37.
<https://doi.org/10.3390/polym8020037>
22. *Tran Q.H., Brookhart M., Daugulis O.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 142. № 15. P. 7198–7206.
<https://doi.org/10.1021/jacs.0c02045>
23. *Kenyon P., Wörner M., Mecking S.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. № 21. P. 6685–6689.
<https://doi.org/10.1021/jacs.8b03223>
24. *Dai S., Zhou S., Zhang W., Chen C.* // *Macromolecules.* 2016. V. 49. № 23. P. 8855–8862.
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b02104>
25. *Dai S., Chen C.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2016. V. 55. № 42. P. 13281–13285.
<https://doi.org/10.1002/anie.201607152>
26. *Liang T., Goudari S.B., Chen C.* // *Nat. Commun.* 2020. V. 11. Art. 372.
<https://doi.org/10.1038/s41467-019-14211-0>
27. *Antonov A.A., Sun W.-H., Bryliakov K.P.* // *Sci. China Chem.* 2020. V. 63. № 6. P. 753–754.
<https://doi.org/10.1007/s11426-020-9708-3>
28. *Smith B.C.* // *Spectroscopy.* 2021. V. 36. № 9. P. 24–29.
<https://doi.org/10.56530/spectroscopy.xp7081p7>
29. *Wunderlich B.* *Thermal Analysis.* New York: Academic Press, 1990. 464 p.

SYNTHESIS OF ULTRA-HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE WITH HIGH MELTING POINT IN OCTAFLUOROBUTANE MEDIUM

N. A. Rasputin^a, I. A. Vlasov^a, S. V. Yakovlev^a, G. A. Artem'ev^{a,b}, I. L. Nikonov^{a,b,#}, D. S. Kopchuk^{a,b}, A. I. Matern^b, and Academician of the RAS V. N. Charushin^{a,b}

^aPostovsky Institute of Organic Synthesis, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, 620219 Yekaterinburg, Russian Federation

^bYeltsin Ural Federal University, 620002 Yekaterinburg, Russian Federation

[#]E-mail: igor.nikonov.ekb@gmail.com

Ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) with a high melting point (T_m) up to 144°C was successfully obtained by suspension polymerization in 1,4-*H*-octafluorobutane medium initiated by Ziegler–Natta catalysts. This method makes it possible successfully to carry out polymerization at a temperature close to ambient one and an ethylene pressure close to atmospheric one. The resulting polyethylenes were characterized by IR spectroscopy, elemental analysis and derivatographic studies. Values of melting points and degrees of crystallinity of the synthesized polymers were obtained using these data.

Keywords: ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE), suspension polymerization, fluorinated medium, 1,4-*H*-octafluorobutane, derivatographic studies