

УДК 541.64.542.943

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ПУТЕМ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ КОНЦЕВЫХ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ В КАРБОНИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

© 2004 г. С. В. Семиколенов, К. А. Дубков, Л. Г. Ечевская,
М. А. Мацько, Е. Б. Бургина, Д. Э. Бабушкин, В. А. Захаров, Г. И. Панов

Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 5

Поступила в редакцию 31.03.2004 г.

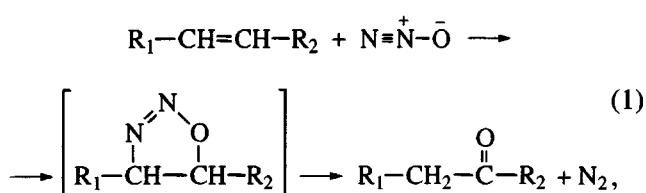
Принята в печать 21.06.2004 г.

Показано, что обработка полиэтилена закисью азота (N_2O) при 230–250°C приводит к селективному окислению концевых двойных связей полимера и их количественному превращению в карбонильные группы. Окисление не оказывает заметного влияния на молекулярно-массовое распределение и может рассматриваться как новый способ модифицирования полимера.

ВВЕДЕНИЕ

Природные и синтетические полимеры служат основой для производства разнообразных пластических масс, эластомеров, резин, лакокрасочных материалов, волокон и т.д. Однако многие из них, особенно полиолефины и полидиены, обладают слабыми гидрофильными, адгезионными и антистатическими свойствами. В связи с этим введение полярных функциональных групп в такие полимеры является важной задачей, решение которой могло бы значительно расширить область их применения.

Известно, что закись азота способна проводить селективное жидкофазное окисление алканов в карбонильные соединения [1–3]. Реакция протекает нерадикальным путем без участия катализатора и обусловлена специфическим взаимодействием N_2O с ненасыщенной связью $C=C$ по механизму 1,3-диполярного циклоприсоединения с промежуточным образованием 1,2,3-оксациазолинового комплекса



E-mail: dubkov@catalysis.nsk.su (Дубков Константин Александрович).

где R_1 и R_2 – алкильный радикал или атом водорода. Недавно эта реакция была успешно использована для окисления алканов различных типов, включая линейные, циклические, гетероциклические алканы и их производные [4], что наталкивает на мысль о возможности применения закиси азота для функционализации полимеров, содержащих в своем составе ненасыщенные связи $C=C$, путем их превращения в карбонильные группы.

В настоящей работе мы применили данный подход для химического модифицирования ПЭ, содержащего концевые двойные связи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали линейный низкомолекулярный ПЭ с узким ММР ($M_n = 960$, $M_w/M_n = 1.7$) и высокой концентрацией концевых двойных связей. Согласно данным ИК-спектроскопии и ПМР, образец содержал 12 связей $C=C$ на 1000 атомов углерода, что в среднем составляет 0.8 винильных групп на одну полимерную цепь. Этот полимер получен в присутствии гомогенного Со-содержащего катализатора [5].

Обработку ПЭ закисью азота проводили в стальном реакторе высокого давления фирмы “Рап” объемом 25 см³, оборудованном мешалкой и манометром. В реактор загружали 0.2 г ПЭ, растворенного в 15 см³ толуола. Для удаления воздуха реактор продували гелием, а затем вводили закись азота медицинской квалификации (99.8%) до

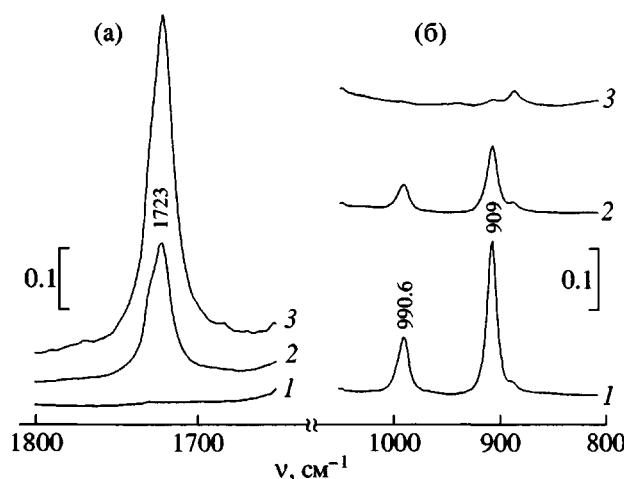


Рис. 1. Влияние обработки ПЭ закисью азота на ИК-спектры в области колебаний C=O (а) и C=C (б): 1 – исходный образец, 2, 3 – образец после обработки при 230 (2) и 250°C (3).

начального давления 2.5 МПа. Потом реактор закрывали, нагревали со скоростью 6 град/мин до температуры реакции (230 или 250°C) и выдерживали в течение 12 ч. Давление в условиях реакции составляло около 6 МПа.

После окончания реакции реактор охлаждали до комнатной температуры и анализировали состав газовой фазы методом газовой хроматографии (хроматограф “Цвет-500М”, детектор по теплопроводности). Разделение компонентов смеси проводили на насадочной колонке длиной 1 м с фазой Roparapak Q при 20°C. На основании количества азота, образовавшегося из N₂O в ходе реакции, рассчитывали количество кислорода, введенного в ПЭ. Концентрация CO и CO₂ в продуктах реакции во всех случаях составляла менее 0.001 мол. %.

После анализа газовой фазы ее медленно выпускали из реактора. Полимерный продукт выделяли из раствора, испаряя растворитель в потоке азота при комнатной температуре.

Таблица 1. Влияние обработки ПЭ закисью азота на превращение связей C=C

Условия обработки	Количество введенного кислорода, мас. %	Интенсивность полос в ИК-спектре, отн. ед.		Доля связей C=C, превращенных в группы C=O, %
		δ (C=C) 909 cm⁻¹	ν (C=O) 1723 cm⁻¹	
Исходный образец	–	100	0	0
N ₂ O, 230°C, 12 ч	0.71	52	50	48
N ₂ O, 250°C, 12 ч	1.5	2	100	98

Для определения термической стабильности ПЭ в отсутствие закиси азота проводили контрольный опыт при 250°C по аналогичной методике с тем отличием, что вместо закиси азота раствор ПЭ выдерживали в течение 12 ч в атмосфере инертного газа – гелия.

ИК-спектры образцов ПЭ снимали на Фурье спектрометре “ВОМЕМ МВ-102” в диапазоне 400–4000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹. Образцы для съемки готовили в виде таблеток путем их прессования с KBr.

Спектры ПМР записывали на спектрометре “Bruker MSL-400” при 400.13 МГц и температуре 107°C с использованием растворов ПЭ в C₂D₂Cl₄. Эталоном служил сигнал остаточных протонов в растворителе при 5.95 м. д.

Измерения методом ГПХ выполняли на приборе “Waters Model 150C” при 140°C с четырьмя высокотемпературными колонками (“Tosoh Corporation”). Для этих измерений готовили растворы образцов ПЭ в 1,2,4-трихлорбензоле.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образование групп C=O

На рис. 1 представлены ИК-спектры исходного образца и двух образцов после обработки N₂O при 230 и 250°C. Видно, что реакция с закисью азота приводит к уменьшению интенсивности полос поглощения 909 и 990.6 см⁻¹, относящихся к деформационным колебаниям двойных связей C=C в винильных группах [6]. После реакции при 250°C эти полосы в спектре практически полностью исчезают (рис. 1б, спектр 3). Одновременно появляется новая интенсивная полоса поглощения с максимумом при 1723 см⁻¹ (рис. 1а, спектры 2 и 3), которая соответствует валентным колебаниям групп C=O в насыщенных альдегидах и кетонах [6]. Изменение относительных интенсивностей указанных полос, приведенное в табл. 1,

свидетельствует о том, что реакция сопровождается количественной заменой групп $-\text{CH}=\text{CH}_2$ на карбонильные группы C=O , как это и следует из уравнения (1).

Эти результаты согласуются с количеством введенного в полимер кислорода, рассчитанного из хроматографического анализа газофазных продуктов реакции. Из табл. 1 видно, что с повышением температуры реакции от 230 до 250°C количество введенного кислорода увеличивается от 0.71 до 1.5 мас. %. Соответственно, растет доля двойных связей, превращенных в группы C=O . После реакции при 230°C эта доля, рассчитанная как по содержанию кислорода, так и по данным ИК-спектроскопии, составляет около 50%.

Предполагая, что окисление протекает только по двойным связям ПЭ, можно определить количество кислорода, необходимое для их полного превращения в карбонильные группы. С учетом того, что исходный полимер содержит 12 связей C=C на 1000 атомов углерода, это количество составляет 1.4 мас. %. Немного завышенное содержание кислорода после реакции при 250°C (1.5 мас. %) лежит в пределах точности измерения как концентрации связей C=C , так и содержания кислорода. Следовательно, можно заключить, что в таких условиях все ненасыщенные связи ПЭ подверглись окислению. Предположение о том, что наличие избыточного кислорода в данном случае может быть связано с частичным окислением связей C-H и(или) C-C , кажется маловероятным, поскольку предыдущие опыты с большим числом разнообразных алканов показали неспособность закиси азота к подобным реакциям [4].

Этот вывод хорошо подтверждается данными метода ПМР, который мы дополнительно использовали для более точного выяснения природы карбонильных групп, образующихся при обработке ПЭ закисью азота. Спектры исходного ПЭ и двух образцов после реакции с N_2O показаны на рис. 2. В спектре исходного образца (спектр 1) наблюдаются сигналы протонов метиленовых групп $-\text{CH}_2-$ основной углеродной цепи (1.2–1.8 м. д.), концевых метильных групп $-\text{CH}_3$ (0.91 м. д.), а также сигналы, связанные с присутствием в полимере концевых двойных связей, а именно, сигналы протонов винильных групп $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (в области 5.85 и 4.97 м. д.) и метилено-

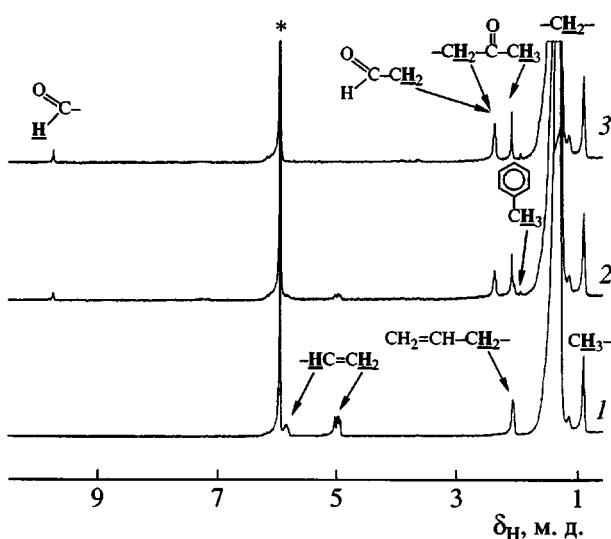


Рис. 2. Влияние обработки ПЭ закисью азота на ПМР-спектры: 1 – исходный образец, 2, 3 – образец после обработки при 230 (2) и 250°C (3); звездочка – сигнал остаточных протонов в растворителе ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$).

вых групп $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ в аллильном положении к двойным связям (2.07 м. д.).

После реакции ПЭ с закисью азота спектры образцов качественно изменяются (рис. 2, спектры 2 и 3). В них появляются новые сигналы от протонов альдегидных групп $-\text{CHO}$ (9.75 м. д.) и метильных групп $\text{CH}_3-(\text{C=O})-$, соседних с карбонильными группами в составе кетонов, (2.1 м. д.). Кроме этого, наблюдаются сигналы в области 2.38 м. д. от протонов метиленовых групп $-\text{CH}_2-\text{CHO}$ и $-\text{CH}_2-(\text{C=O})-\text{CH}_3$, соседних с карбонильными группами в составе насыщенных алифатических альдегидов и кетонов. Интенсивность этих сигналов растет с увеличением температуры реакции и достигает максимального значения для образца, обработанного N_2O при 250°C. Одновременно реакция приводит к уменьшению интенсивности сигналов протонов, связанных с присутствием терминальных двойных связей (2.07, 4.97 и 5.85 м. д.). Сигналы исчезают после реакции при 250°C (рис. 2, спектр 3), что указывает на полную конверсию связей C=C .

Таким образом, данные ИК-спектроскопии и ПМР показывают, что закись азота селективно окисляет двойные связи ПЭ, приводя к их количественному превращению в карбонильные группы в составе полимера. Это ведет к образованию алифатических альдегидов и кетонов, которые

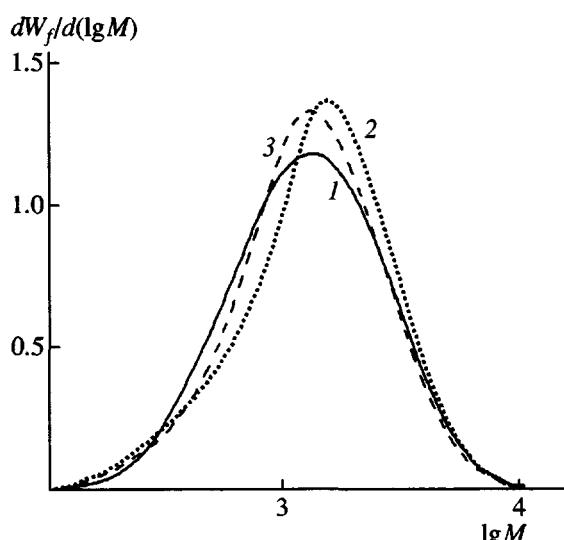


Рис. 3. Влияние обработки ПЭ закисью азота на ММР: 1 – исходный образец, 2, 3 – образец после обработки при 230 (2) и 250°C (3).

регистрируются методом ПМР примерно в одинаковой концентрации.

Молекулярно-массовое распределение ПЭ

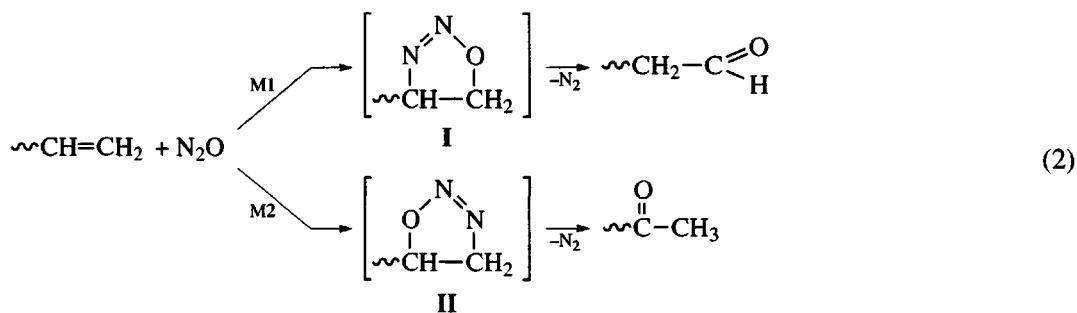
С целью выяснения, влияет ли обработка закисью азота на ММР полиэтилена, полученные образцы были исследованы методом ГПХ.

Кривые ММР показаны на рис. 3, а молекулярно-массовые параметры, рассчитанные на их основе, приведены в табл. 2. Из таблицы видно, что в контрольном опыте при 250°C, проведенном в отсутствие закиси азота, характеристики полимера мало изменяются. Это свидетельствует о том, что ПЭ термически стабилен в исследованной области температур. Такой вывод подтверждается и данными ПМР, которые указывают на отсутствие химических превращений в полимере после его прогревания в инертной атмосфере.

Обработка закисью азота при 230 и 250°C, в результате которой происходит замена двойных связей C=C на карбонильные группы, также не приводит к существенному изменению молекулярной массы ПЭ. При этом сохраняется узкое ММР, характерное для исходного образца. Небольшие изменения в значениях M_n и M_w не носят регулярного характера и лежат в пределах точности метода ГПХ.

Механизм окисления ПЭ закисью азота

На основе результатов, полученных методами ПМР и ИК-спектроскопии, основные химические превращения в полиэтилене могут быть представлены схемой, аналогичной схеме окисления терминальных алифатических алканов закисью азота [4]:



Реакция протекает по двум маршрутам (M1 и M2), определяющимся разной конфигурацией промежуточного 1,2,3-оксациазолинового ком-

Таблица 2. Влияние обработки ПЭ закисью азота на ММР полимера

плекса, в котором кислород может быть связан либо с первым (комплекс I), либо со вторым атомом углерода (комплекс II). Разложение этих комплексов приводит к образованию альдегида и кетона соответственно.

Полагаем, что аналогично окислению терминальных алканов разложение комплекса II в случае ПЭ также частично протекает с разрывом связи С-С [4]. При этом должен образоваться альдегид с числом атомов углерода на единицу

Условия обработки	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
Исходный образец	0.96	1.62	1.7
Гелий, 250°C, 12 ч	0.8	1.4	1.8
N ₂ O, 230°C, 12 ч	1.0	1.74	1.7
N ₂ O, 250°C, 12 ч	0.97	1.61	1.7

меньшим, чем в исходной молекуле ПЭ, и эквивалентное количество карбена CH_2^+ . В случае ПЭ образовавшийся карбен, вероятно, в основном внедряется в ароматическое кольцо толуола (растворителя) с образованием небольшого количества метилциклогептатриена.

Таким образом, обработка ПЭ закисью азота позволяет провести количественное превращение его концевых двойных связей в карбонильные группы без существенного изменения ММР. Это может служить основой для разработки нового способа функционализации ПЭ и других полимеров, содержащих в своем составе ненасыщенные связи $\text{C}=\text{C}$, с целью модификации их физико-химических свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bridson-Jones F.S., Buckley G.D., Cross L.H., Driv-er A.P. // J. Chem. Soc. 1951. P. 2999.
2. Panov G.I., Dubkov K.A., Starokon E.V., Parmon V.N. // React. Kinet. Catal. Lett. 2002. V. 76. P. 401.
3. Dubkov K.A., Panov G.I., Starokon E.V., Parmon V.N. // React. Kinet. Catal. Lett. 2002. V. 77. P. 197.
4. Starokon E.V., Dubkov K.A., Babushkin D.E., Parmon V.N., Panov G.I. // Adv. Synth. Catal. 2004. V. 346. P. 268.
5. Semikolenova N.V., Zakharov V.A., Talsi E.P., Babush-kin D.E., Sobolev A.P., Echevskaya L.G., Khysni-yarov M.M. // J. Mol. Catal. A. 2002. V. 182–183. P. 283.
6. Тарутина Л.И., Позднякова Ф.О. // Спектральный анализ полимеров. Л.: Химия, 1986.

Modification of Polyethylene by Selective Oxidation of End Double Bonds to Carbonyl Groups

**S. V. Semikolenov, K. A. Dubkov, L. G. Echevskaya, M. A. Mats'ko,
E. B. Burgina, D. E. Babushkin, V. A. Zakharov, and G. I. Panov**

*Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
pr. akademika Lavrent'eva 5, Novosibirsk, 630090 Russia*

Abstract—It was demonstrated that the treatment of polyethylene by nitrous oxide (N_2O) at 230–250°C leads to selective oxidation of end double bonds of the polymer and their quantitative conversion into carbonyl groups. Oxidation shows an insignificant effect on the molecular mass distribution of the polymer and may be regarded as a new method of PE modification.