

ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФТ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ АТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА И СТИРОЛА

С.О. Савичева, Н.А. Саввина
Научный руководитель – к.х.н., доцент О.В. Ротарь

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, SophyaS@mail.ru

Модификация полимеров – это направленное изменение структуры, при которой полимерам придается определенный комплекс физико-механических свойств. Объектом исследования является атактический полипропилен (АПП) производства Сибура.

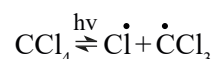
Графт полимеры – это разветвлённые структуры, полученные присоединением боковых цепей мономерных звеньев к основной цепи полимера. Для их получения необходимо создать в макромолекуле реакционные центры вдоль цепи полимера, к которым присоединяются мономерные звенья [1].

Для создания реакционных центров использовали облучение УФ-светом стирола в CCl_4 , взятых 1:1. При этом получали комплекс с переносом заряда, при распаде образовывались устойчивый трихлорметил радикал и радикал хлора. Обычно реакции теломеризации происходят в присутствии радикальных инициаторов. Поэтому нами были проведены исследования влияния перекиси бензоила (5%), концентрации телогена на процесс получения графт полимера на основе АПП и стирола.

Использование CCl_4 имеет ряд преимуществ по сравнению с бензоил пероксидом:

1. Мобильность радикала. Константа передачи цепи CCl_4 $k=90 \cdot 10^{-4}$
2. Высокая конверсия

При облучении ультрафиолетовым светом молекулы четыреххлористого углерода, поглотившие квант света, возбуждаются и распадаются на радикалы (активный радикал Cl и устойчивый CCl_3), способные инициировать полимеризацию.



Резонансные структуры радикала CCl_3 .

Для получения графт полимеров на основе АПП и стирола в качестве растворителя использовали гептан и ксилол. Массовое соотношение АПП:стирол взяли 1:1. Зависимость выхода графт полимера от присутствия перекиси бензоила и температура размягчения графт полимера представлена в таблице 1.

Полученный графт полимер высаживали в изопропиловый спирт, промывали гептаном, сушили и определяли выход и T размягчения.

Структура полученного графт полимера определялась методом инфракрасной спектроскопии. Результаты спектроскопии привитого сополимера свидетельствуют о наличии полос поглощения бензольного кольца стирола: $700-780 \text{ см}^{-1}$ и полос, характерных для АПП: $-CH_3$ (1457 см^{-1}), $-CH_2$ (1375 см^{-1}) и $-CH$ (2913 см^{-1}).

Таким образом, под действием УФ – света, комплекса с переносом заряда (четырёххлористый углерод) и инициатора (перекись бензоила)

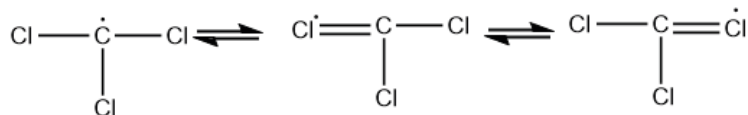


Схема 1.

Таблица 1. Зависимость выхода графт полимера от присутствия перекиси бензоила

№	Растворитель	Стирол C_8H_8 , мл (г)	Тетрахлорметан CCl_4 , мл(г)	Выход в пр. ПБ, %/Тразм., °С	Выход в пр. CCl_4 , %/Тразм., °С
1	Гептан	0,440 (0,4)	1,25 (1,988)	77,0/65	69,0/67
2	Гептан			85,0/65	69,5/67
3	Ксилол			52,0/68	68,7/70
4	Ксилол			47,0/68	72,0/70

получен графт полимер на основе АПП и стирола с высоким выходом и пониженной Т размягчения. В присутствии ПБ скорость реакции уве-

личивается, что ведет к повышению выхода в растворе гептана.

Список литературы

1. Семчиков Ю.Д. *Высокомолекулярные соединения*. – М.: Академия, 2005. – 367 с.
2. Крыжановский В.К., Николаев А.Ф. и др. *Технология полимерных материалов*. – СПб.: Профессия, 2020. – 536 с.

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ХЛОРАНГИДРИДОВ СУЛЬФОКИСЛОТ

А.А. Селезнев, С.И. Голубова, А.Ю. Рогожкин
 Научный руководитель – д.х.н., профессор В.А. Навроцкий
 Волгоградский государственный технический университет
 400005, Россия, г. Волгоград, пр. им. В.И. Ленина, д. 28, aas1504@yandex.ru

Термическая деградация хлорангидридов алифатических и ароматических сульфокислот по мнению [1, 2] проходит по гипотетической схеме с обязательным выделением диоксида серы, соответствующего алкилхлорида или непредельного углеводорода и хлороводорода.

Однако в работе [3] впервые экспериментально доказали, что при термическом воздействии хлорангидриды сульфокислот претерпевают согласованный распад по связям углерод–сера и сера–хлор с выделением молекулы сернистого ангидрида, атома хлора (Cl) и углерод-центрированного макрорадикала (R_n).

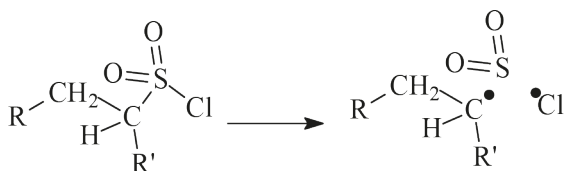


Схема 1.

Ранее было известно всего несколько молекул которые при термолитическом разложении претерпевают согласованный распад. Например азокумол, азоизобутиронитрил, а также эфиры *трет*-бутилпероксикарбоновых кислот [4]. Анализ термолитического разложения упомянутых молекул, выявил [4] независимость константы скорости распада от вязкости среды. Однако как оказалось, это справедливо не всегда. В частности, было показано [4], что константа скорости термического разложения азоизобутиронитрила в системе ДМФА–глицерин уменьшалась в 4 раза при увеличении вязкости от $0,5 \cdot 10^{-3}$ до $20 \cdot 10^{-3}$ Па·с. То есть одного вяз-

костного теста для доказательства согласованного распада молекул при их термолитическом разложении оказалось недостаточно.

Для более убедительного доказательства согласованного распада возникла необходимость в дополнительных критериях, сформулированных Е.Т. Денисовым [5]. Одновременный разрыв двух связей с образованием молекулы и двух радикалов проходит, если такой разрыв энергетически выгоднее, чем разрыв только одной связи. Как правило, энергия активации при согласованном разрыве двух связей заметно меньше энергии диссоциации одной связи, предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса меньше, чем 10^{13} с^{-1} , а энтропия активации в этом случае уменьшается вплоть до отрицательных значений [5]. Для ХСПЭ энергия активации согласованного распада более чем в три раза меньше, чем энергия диссоциации связей углерод–сера, сера–хлор (279,6 и 285,9 кДж·моль⁻¹, соответственно), предэкспоненциальный множитель уменьшается на семь порядков, а энтропийный фактор составляет минус 134 Дж·моль⁻¹·К⁻¹ [3].

Цель работы – исследование особенностей (и условий) возникновения свободных радикалов (R_n , Cl) при согласованной деградации сульфохлоридных групп в ХСПЭ и оценка роли этих радикалов в реакциях структурирования макромолекул.

Хлорсульфированный полиэтилен подвергали термолитическому разложению в запаянных ампулах в массе в среде воздуха и под слоем воды и в растворе толуола при температуре 150 °С. Затем проводили кондуктометрический анализ продуктов термолитического разложения. Образцы ХСПЭ после термолитического