

Привитая сополимеризация атактического полипропилена с виниловыми мономерами

Д.Н. Дегтярев, А.Р. Бесенбаев, Т.А. Гесс
Научный руководитель – к.х.н., доцент О.В. Ротарь

*Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, rotarov@tpu.ru*

Получаемый в промышленности потребительский полипропилен (ПП) имеет изотактическую структуру с регулярно построенной цепью по типу «голова к хвосту». Макромолекулы изотактического ПП создают дальний порядок с формированием кристаллического полипропилена, степень кристалличности которого составляет 63–75% [1]. Однако, кроме этого, при синтезе получается определенное (3–5%) количество атактического пропилена (АПП). Для расширения ассортимента полимерных материалов и утилизации АПП проведена прививка на АПП виниловых мономеров: стирола и акриловой кислоты. Привитые сополимеры обычно должны сочетать свойства составляющих компонентов.

Для получения привитых сополимеров используются реакции химических превращений полимеров: наличие в АПП остаточных двойных связей и виниловых мономеров приводит к получению нового привитого сополимера.

Для получения привитых сополимеров используется два основных метода:

- реакция в системе полимер – мономер;
- реакция в системе полимер – полимер.

Для создания реакционных центров системы были использованы инициаторы радикального типа: динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) и перекись бензоила (ПБ) и окислительно-восстановительная система тиосульфата и персульфата калия.

Для образования макрорадикалов эксперимент осуществляли в одну и две стадии.

Привитие совершали в растворе гептана (нефраса) при температуре 80–95 °С. Предварительно готовился раствор АПП в гептане и раствор стирола с инициатором. Растворы смешивались в колбе при постоянно работающей мешалке, реакционная смесь выдерживалась в течение трех часов. По окончании реакции проводилось осаждение смеси в изопропиловом спирте, смесь фильтровали, осадок сушили сначала на воздухе, затем в вакууме.

Состав полученного сополимера определяли методом инфракрасной спектроскопии [2].

Механизм прививки можно представить следующим способом.

В одну стадию – в 20 % раствор АПП в гептане вносят радикальный инициатор, в результате чего происходит радикальная полимеризация стирола. Затем происходит передача цепи от макрорадикала полистирола на АПП путем отрыва подвижного атома водорода. В результате из АПП образуется макрорадикал и идет прививка стирола на АПП.

Прививка мономеров по такой схеме зависит от концентрации инициатора, температуры, соотношения мономера и АПП.

Установлено, что применение ДАК не эффективно, даже при концентрации его 5–7% методом фракционирования получили смесь гомополимеров: АПП с 70–90 °С размягчения и характеристической вязкостью 0,46 дл/г и ПС – с температурой размягчения 100–120 °С.

Привитая сополимеризация с использованием ПБ в качестве инициатора позволила получить сополимер с температурой размягчения 90–100 °С. Выходы сополимеров в зависимости от концентрации инициатора составляли в среднем от 15 до 32 %.

Второй способ осуществления прививки заключался в предварительном окислении АПП кислородом воздуха, после чего вносился мономер для прививки. Путем дробного осаждения был выделен чистый сополимер с выходом 26,5 %.

При сравнении активности стирола и акриловой кислоты установили, что акриловая кислота в сополимеризации более активна. Выход сополимера достигает 34–41 %.

Для изотактического ПП присущи следующие характеристические полосы поглощения: 1366, 1330, 1305, 1258, 1228, 1103, 1045, 995, 938, 895, 842, 810 см⁻¹. В спектре АПП эти полосы делаются слабыми, другие исчезают совсем. Характеристическими полосами в АПП являются – 1280, плечо 1366, 1154, 995, 974, 898, 810 см⁻¹. В образце полученного сополимера также появились полосы поглощения 700–780 см⁻¹, свойственные для бензольного кольца стирола. Количество АК определяли титриметрически по содержанию карбоксильных групп.

Список литературы

1. Сирота А.Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов.– Л.: Химия, 1984.– С.66–78.
2. Сутягин В.М., Ляпков А.А. Физико-химические методы исследования полимеров.– Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010.– 140 с.