

**СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА РАЗЛИЧНЫХ ИНИЦИАТОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРИВИТЫХ
СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ АТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА**

М.С. Полонский, В.А. Желнорович, Р.А. Котомкин

Научный руководитель: доцент, к. х. н. О.В. Ротарь

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

Email: maksim23417@mail.ru

**COMPARATIVE EVALUATION OF DIFFERENT RADICAL INITIATORS, USED FOR
PRODUCTION OF GRAFT COPOLYMERS, BASED ON ATACTIC POLYPROPYLENE**

M.S. Polonskiy, V.A. Zhelnorovich, R.A. Kotomkin

Scientific Supervisor: Docent, Candidate of chemical Sciences O.V. Rotar

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

Email: maksim23417@mail.ru

***Abstract.** The possibility of application of atactic polypropylene, which isn't used practically in Russian industry right now, is considered in this article. Some series of experiments with different reaction conditions, types of comonomer, types and concentrations of initiators were performed. It was revealed that the copolymer of atactic polypropylene and styrene with initiation made by azoisobutyronitrile has better physical characteristics compared with the reagents. It was concluded that this modification of atactic polypropylene could be produced at the same regions, where propylene factories are located, and the copolymer itself could be used as a chemical additive for bitumens in perspective.*

Введение. В настоящее время как в мире в целом, так и в России в частности можно отметить чрезвычайно высокий спрос на полипропилен. На данный момент полипропилен – третий в мире полимер по объёмам потребления, уступающий лишь полиэтилену и поливинилхлориду. В России же за период с 2000 по 2015 год потребление пропилена возросло практически в шесть раз: с 200 до 1200 тысяч тонн. Очевидно, что потребность в этом полимере будет продолжать расти, а значит, должны развиваться способы получения и расти объёмы производства полипропилена.

Актуальность. Сейчас, вне зависимости от способа получения полипропилена, около 2 – 3% от общей массы получаемого на производстве продукта составляет атактический полипропилен – материал более низкого качества по сравнению с полипропиленом изотактическим, а потому зачастую не находящий применения в производстве и отправляющийся на утилизацию. Организация безотходного производства полипропилена не только станет альтернативой утилизации атактики, но и, возможно, будет способствовать решению экологических и экономических задач.

Цель исследования. Анализ различных видов сополимеров и инициаторов сополимеризации для определения реагентов и их соотношения, обеспечивающего максимальный выход наиболее качественного продукта на основе АПП.

Сущность эксперимента. Сущность прививки по радикальному механизму заключается в образовании макрорадикалов полипропилена, к которым при последующей полимеризации

присоединяются боковые цепи другого полимера. Для получения привитых сополимеров в реакции «полимер – мономер» используются реакции химических превращений полимеров: наличие в атактического полипропилена остаточных двойных связей и виниловых мономеров приводит к получению нового привитого сополимера.

Для создания реакционных центров системы были использованы инициаторы радикального типа: динитрил азоизомасляной кислоты, перекись бензоила и пероксодисульфат калия.

Методика эксперимента. Прививку радикалов в эксперименте проводили в растворе гептана (нефраса) при температуре 80°C. Предварительно готовили раствор атактического полипропилена в гептане и раствор стирола с инициатором. Растворы смешивали в колбе и выдерживали реакционную смесь в течение трех часов. По окончании реакции смесь высаживали в изопропиловый спирт, фильтровали, осадок сушили сначала на воздухе, затем в вакууме. Состав привитого сополимера определяли методом инфракрасной спектроскопии.

Результаты эксперимента. В таблице приведены максимальные значения выхода привитого сополимера в зависимости от типов сомономера и инициатора. Из этих данных можно сделать вывод, что наибольший выход продукта достигается при использовании динитрила азоизомасляной кислоты и бензоилпероксида.

Таблица 1

Интервалы максимального выхода сополимера в зависимости от вида инициатора

Инициатор	Сомономер	Наибольший практический выход, %
Динитрил азоизомасляной кислоты	Стирол	85
	Дициклопентадиен	24
Пероксодисульфат калия	Стирол	30
	Дициклопентадиен	26
Бензоилпероксид	Стирол	85
	Дициклопентадиен	26

На основании экспериментальных данных была также построена зависимость выхода привитого сополимера от концентрации динитрила азоизомасляной кислоты.

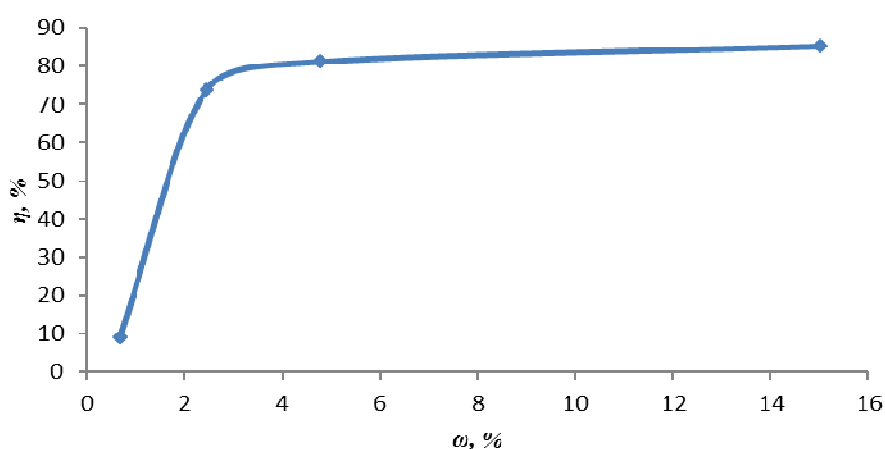


Рис. 1 Зависимость выхода привитого сополимера от концентрации динитрила азоизомасляной кислоты где ω – массовая концентрация инициатора, η – выход привитого сополимера.

Обсуждение результатов эксперимента. Из графика видно, что при низкой концентрации динитрил азоизомаляной кислоты неэффективен, однако вплоть до 5% концентрации наблюдается резкое увеличение процентного выхода. Дальнейшее же увеличение концентрации инициатора не влияет на выход привитого сополимера.

Были исследованы температуры размягчения привитых сополимеров. На основании экспериментальных данных можно сделать следующие выводы: прививка стирола и дициклопентадиена повышает температуру размягчения с 70 – 90°C до 105 – 120°C. Таким образом, можно говорить, что в результате привитой сополимеризации подавляются или даже полностью устраняются такие отрицательные свойства полипропилена, как недостаточная стойкость к термоокислительной и световой деструкции. Также наблюдается увеличение механической прочности пленок сополимеров по сравнению с пленками атактического полипропилена. В итоге имеем продукт, качество которого выше, чем качество исходного атактического полипропилена, что значительно увеличивает область применения.

Выводы. Сегодня в России производится более 1200 тысяч тонн полипропилена в год, при данных мощностях объем атактического полипропилена составляет около 40 тысяч тонн в год. Ввиду улучшения физических свойств АПП при сополимеризации внедрение данного процесса в производство представляется рациональным. Наибольшей выгоды при этом можно добиться при организации предприятия по модификации АПП непосредственно в том же регионе, где расположено производство полипропилена, снижая тем самым затраты на его доставку. Подобный подход может и решить экологическую проблему, и стать прекрасным источником дохода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Costabile C., Milano G., Cavallo L., Longo P., Guerra G., Zambelli A. Stereoselectivity in Ziegler-Natta polymerization of conjugated dienes. 2. Mechanism for 1, 2 syndiotactic polymerization of diene monomers with high energy s-cis 4 coordination // Polym. – 2004. – V.45. – P.467–485.
2. Virkkunen V., Pietila L.-O., Sundholm F. DFT investigation of the regio-specificity of a model catalyst site for propene polymerisation // Polym. – 2003. – V.44. – P.3133 – 3139.
3. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И. Металлоорганический катализ в процессах полимеризации. – М.:Наука, 1985. – 534 с.
4. Тарасов Р.В., Макарова Л.В., Кадомцева А.А. Модификация битумов полимерами // Современные научные исследования и инновации. 2014. № 5 [Электронный ресурс] // URL: <http://web.snauka.ru/issues/2014/05/34687>
5. Хахулин П. А., Суханова А. Н., Семакин С. В., Мубаракшин Р. Р. Полимеризация пропилен в присутствии титан-магниевых каталитических систем с различными электронодонорными соединениями // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XIV Всероссийской научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых с международным участием: в 2 т., Томск, 13 – 16 Мая 2013. – Томск: ТПУ, 2013 – Т. 2 – С. 169 –170.