

УДК 666.972.162

ПРИВИТАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ К АТАКТИЧЕСКОМУ ПОЛИПРОПИЛЕНУ

Полонский М.С., Желнорович В.А. – студенты гр. 4К41, IV курс;
Котомкин Р.А., Пименова С.А. – магистранты гр. 2ДМ5А, II года обучения
Научный руководитель: Ротарь О.В., к.х.н., доцент, преподаватель кафедры
технологии органических веществ и полимерных материалов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Томск

На сегодняшний день полипропилен (ПП) – это универсальный материал, который широко используется в промышленности, медицине и быту. Рост объема его производства во всем мире связан с совершенствованием применяемых каталитических систем. В России за период с 2000 по 2012 год потребление пропилена возросло практически в четыре раза: с 200 тыс. до 800 тыс. тонн. Очевидно, что потребность в этом полимере будет продолжать расти, а значит, должны развиваться способы получения и расти объёмы производства полипропилена.

К настоящему времени основными катализаторами промышленного получения ПП являются титан-магниевые катализаторы (ТМК) 4 поколения с внутренним фталатным донором ($MgCl_2/TiCl_4$ / D1/ D2/ТЭА). Внутренний донор D1, входящий в состав катализатора, является стереорегулирующим соединением. Вне зависимости от способа получения полипропилена всегда образуется атактический полипропилен (АПП) – материал более низкого качества по сравнению с полипропиленом изотактическим, а потому зачастую не находящий применения в производстве и отправляющийся на утилизацию.

Таблица 1. Выход АПП, полученного в присутствии катализатора фирмы BASF серии LYNX с различными внешними донорами

Показатель	Лабораторные образцы ПП марки PP H030 GP				
	С-донор	В-донор	N-донор	P-донор	D-донор
Выход, кг ПП/г кат	16,8	17,3	11,1	19,6	23,3
АПП, % масс.	1,1	0,9	1,5	0,8	0,8

В настоящее время для создания асфальтобетонных покрытий в качестве связующих модификаторов битумов используется окисленный АПП [1, 2]. Модификаторы должны быть дешевы, доступны и эффективны при малых добавках. Атактический полипропилен вследствие наличия двойной связи

является реакционноспособным мономером, выделяющийся из всех полиолефинов. Поэтому проведение химической модификации предполагает направленное изменение его свойств через осуществление взаимодействия макромолекулы с низкомолекулярными веществами.

Одним из направлений синтеза полимеров с заданными свойствами является метод привитой сополимеризации, позволяющий изменить физико-химические свойства атактического полипропилена и превратить его в один из востребованных видов сырья. Поэтому в данном исследовании рассмотрены различные инициаторы привитой сополимеризации с целью подборки реагентов, обеспечивающих максимальный выход наиболее качественного продукта.

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 АПП остаточных двойных связей и стирола приводит к получению нового привитого сополимера.

Для создания реакционных центров системы были использованы инициаторы радикального типа: динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК), перекись бензоила и пероксодисульфат калия. В качестве сомономеров использовали стирол и нефтеполимерную смолу, содержащую 55,8 дициклопентадиена.

Для образования макрорадикалов эксперимент осуществляли в одну стадию. Прививку проводили в растворе гептана (нефраса). Предварительно, готовили раствор АПП в гептане и раствор стирола с инициатором. Растворы смешивали в колбе, и выдерживали реакционную смесь в течение трех часов при температуре 80°C. По окончании реакции смесь высаживали в изопропиловый спирт, фильтровали, осадок сушили. Состав привитого сополимера определяли методом инфракрасной спектроскопии [3].

Механизм прививки можно представить следующим способом. В раствор АПП в гептане вносят стирол и радикальный инициатор. Происходит полимеризация стирола, затем осуществляется 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.

В таблице 2 приведены интервалы максимальных значений выхода привитого сополимера в зависимости от сомономеров и инициатора. Из этих данных можно сделать вывод, что наибольший выход продукта достигается при использовании ДАК и бензоилпероксида.

На основании экспериментальных данных также построена зависимость процентного выхода привитого сополимера от концентрации ДАК. Из рисунка 1 видно, что при низкой концентрации ДАК неэффективен, однако в области 5% концентрации наблюдается резкое увеличение выхода. Дальней-

шее же повышение концентрации инициатора не влияет на выход привитого сополимера.

Таблица 2. Зависимость выхода сополимера от инициатора и мономера

Инициатор	Сополимер	Выход, %
ДАК	Стирол	73–85
	ДЦПД	16–27
	Акриловая кислота	16
Пероксодисульфат калия	Стирол	22–32
	ДЦПД	23–27
	Акриловая кислота	31–34
Бензоилпероксид	Стирол	85
	ДЦПД	22–28
	Акриловая кислота	36

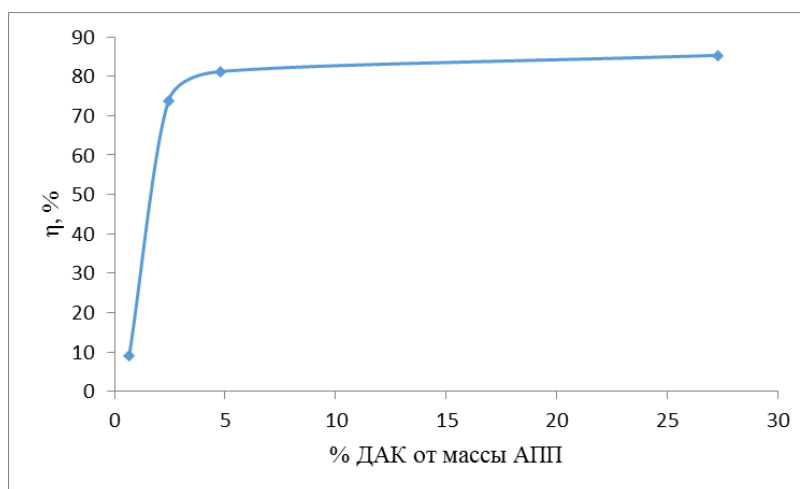


Рис. 1. Зависимость выхода АПП с привитым сополимером от процентного содержания ДАК по отношению к массе АПП в растворе

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.

Наиболее рациональным направлением использования привитых сополимеров на основе атактического полипропилена является модифицирование битумов. Модифицированные битумы позволяют повысить устойчивость к изменению температур и сильно замедлить процесс старения дорожных покрытий, несмотря на то, что их доля в дорожном покрытии составляет приблизительно 6%. Наиболее высокими показателями обладают битумы, модифицированные полимерными материалами, и наиболее популярным в Европе и в России модификатором, является стирол-бутадиен-стирол-модификатор, или «искусственный каучук». Модификаторы на основе атактического полипропилена являются его наиболее близкими заменителями. В России стоимость стирол-бутадиен-стирол-модификаторов сильно различается в зависимости от региона и в среднем составляет 180 рублей за килограмм. Кроме того, в 2015 году в страну было импортировано 4266 тонн модификатора.

Сегодня в России производится более 1200 тыс. тонн полипропилена в год, при данных мощностях объем атактического полипропилена составляет около 40 тысяч тонн в год. Это говорит о том, что получение и использование привитого сополимера на его основе может полностью покрыть потребность Российского рынка в битумных модификаторах при его должном использовании. Наибольшей выгоды производства таких модификаторов можно добиться при организации предприятия по прививке сополимеров непосредственно в том же регионе, что и производство полипропилена, снижая тем самым затраты на его доставку. Данное направление выгодно не только в экологическом плане, но может стать и прекрасным источником дохода.

Список литературы:

1. Нехорошева, Александра Викторовна. Атактический полипропилен и некристаллические полимеры пропилена: получение, строение, свойства и применение: монография / А. В. Нехорошева, В. П. Нехорошев; Нижневартровский государственный гуманитарный университет. — Ханты-Мансийск: Полиграфист, 2008. — 130 с.: ил.. — Библиогр.: с. 115-128.. — ISBN 978-5-89846-861-3.
2. Гохман, Л.М. Применение атактического полипропилена для улучшения свойств битумов и асфальтобетонов / Л.М. Гохман, Д.С. Шемонаева, И.В. Степонян, Е.Н.Титова //Автомобильные дороги №8, 1990, С 11-13.
3. 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.