

УДК 678.7

МОДИФИКАЦИЯ АТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА ОКИСЛЕНИЕМ

**В.Е. Капрелев, гр. 2ДМ81, 1 курс; И.Н. Сбитнев, гр. 2ДМ81, 1 курс;
С.О. Савичева, гр. 2Д71, 2 курс; И.А. Ляшко, гр. 2Д71, 2 курс**

Национальный исследовательский Томский политехнический
университет
г. Томск

Полиолефины относятся к химически стойким полимерам. Однако, третичные углеродные атомы в полипропилене при повышенных температурах обладают повышенной чувствительностью к действию кислорода. Слабая устойчивость полипропилена к УФ излучению объясняется химической структурой молекул. Некоторые атомы углерода в макромолекулах полипропилена являются свободными, и ультрафиолетовые лучи взаимодействуют с этими связями, формируя свободные радикалы, которые вступают в реакции с кислородом, образуя карбонильные группы в главной цепи, что приводит на физическом уровне к обесцвечиванию и растрескиванию поверхности, а в некоторых случаях и её разрушению. Несмотря на такой недостаток окисление полиолефинов является одним из направлений модификации полимеров [1].

Реакции окисления АПП могут осуществляться по трем направлениям:

1) без разрыва углеродной цепи, т.е. число атомов углерода остается прежним. Процесс может протекать по насыщенному атому углерода, по двойным связям, которых содержатся в АПП до 10-13% с образованием карбонильных и гидроксильных групп;

2) возможно окисление по двойным и одинарным связям с разрывом углеродной цепи (связь С-Н) в АПП наиболее слабая;

3) возможно окисление по двойным и одинарным связям с разрывом углеродной цепи (связь С-Н) в АПП наиболее слабая [2,3].

Окисление АПП проводилось в расплаве при 150°C кислородом воздуха (табл. 1). Скорость подачи кислорода составляла:

$$0,0035 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 / \text{с}$$

Окисленный АПП выделялся из реакционной массы, после чего определялись следующие характеристики: температура размягчения, молекулярная масса и кислотное число (коэффициент кислотности).

Как видно из приведенных значений окисление АПП происходит с большей скоростью. Однако, окисление в расплаве сопряжено с трудностями подачи воздуха и поддержания температуры. Поэтому дальнейшее окисление проводилось в растворах.

Выбор растворителей для проведения жидкофазного окисления подбирался в зависимости от растворимости АПП и ИПП в них и температуры кипения растворителей.

Таблица 1 – Окисление АПП в расплаве во времени от количества пропущенного кислорода

Время окисления, ч	Количество O ₂ , л	Карбонильное число, мг/г
1,0	3,5	0,50
1,5	5,0	0,67
2,0	6,6	0,80
3,0	10	0,84
4,0	13	0,83
5,0	16	0,92
6,0	20	1,13

В последующим окисление АПП проводилась в гептане при 90°C, окислителями, приведенными в таблице 4.

В качестве окисляющих агентов используются перуксусная, трифторперуксусная кислоты, которые получали при взаимодействии 30% пероксида водорода и соответствующей карбоновой кислоты. Пербензойную кислоту получали окислением бензойной кислоты 70%-ной перекисью водорода.

Наиболее сильным окислителем АПП является, судя по карбонильному числу, пертрифторуксусная кислота (табл. 2).

Таблица 2 – Окисление АПП различными окислителями

Окислитель	Карбонильное число, мг КОН/г	T _{разм} , °C
KmnO ₄ (перманганат калия)	0,14	80-82
CH ₃ CO ₃ H (перуксусная кислота)	0,22	80
CF ₃ CF ₂ COOH (пертрифторуксусная кислота)	1,78	70-75
(Пербензойная кислота)	0,956	80
30% H ₂ O ₂ (перекись водорода)	0,775	105
O ₂ (кислород воздуха, 4 часа)	1,13	85

Для создания активных центров цепи АПП его подвергали дополнительно облучению УФ-светом в течение 10 минут. Полученные данные представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Окисление облученного АПП различными окислителями

Окислитель	Карбонильное число, мг КОН/г	T _{разм} , °C
KMnO ₄ (перманганат калия)	0,456	80-82
Перуксусная кислота	0,23	80
Пертрифторуксусная кислота	2,54	70-75
Пербензойная кислота	1,17	80
30% H ₂ O ₂ (перекись водорода)	0,556	105

O ₂ (кислород воздуха, 4 часа)	1,63	85
---	------	----

Идентификацию окисленных образцов АПП проводили с помощью ИК-спектроскопии. В ИК-спектре появляется малой интенсивности полоса поглощения при 1720 см⁻¹, что соответствует поглощению карбоксильной группы. Кроме того, наблюдается широкая полоса поглощения при 3300 см⁻¹, свидетельствующая о появлении гидроксильной группы. Полосы поглощения деформационных колебаний при 887, 898 и 971 см⁻¹ свидетельствуют о присутствии большого количества винильных и винилиденовых двойных связей. Деформационные колебания метильных групп проявляются в области 1375 см⁻¹ [4].

В аморфно кристаллических полимерах, к которым относятся полиолефины, окисление представляет собой гетерогенный процесс. Морфология полимера в значительной степени влияет на процесс диффузии и растворения кислорода, который в полиолефинах происходит преимущественно в аморфных областях. Поэтому окисление ИПП проходит с меньшей скоростью по сравнению с АПП, являющимся чисто аморфным полимером. Кроме того, температура расплава составляла больше 150°С, полимер изменил цвет, наблюдалось усиленное газовыделение и возникла трудность в организации барботажа.

Окисление атактического полипропилена происходит по радикально-цепному механизму в жидкой фазе. На первой стадии образуются гидропероксиды.

На второй стадии гидропероксиды при разложении под действием повышенной температуры образуют гидроксильные и карбонильные группы.

Таким образом, по мере накопления в полимере перекисных соединений скорость окислительной деструкции увеличивается, вследствие низкой энергии связи -О-О-, которая составляет 150 кДж/моль.

Механические свойства полиолефинов в значительной степени определяются структурой полимера, поэтому окисление в аморфных областях приводит к снижению прочностных характеристик. Основное влияние на свойства оказывают реакции, вызывающие изменение молекулярной массы и молекулярно - массового распределения полимеров, а именно – реакции обрыва цепи и сшивания. Эти изменения снижают физико-механические характеристики. В соответствии с химическими превращениями уменьшается содержание изотактической фракции снижаются температура начала размягчения (до 70-80°С) и вязкость полимера, повышается его пластичность.

Молекулярную массу окисленного полипропилена (М) определяли вискозиметрическим методом. Значение [η] получали экстраполяцией прямых к нулевой концентрации. Применяя эмпирическое уравнение Куна-Марка-Хувинка, выражающее зависимость приведенной вязкости от К и α, определяется молекулярная масса исходного и окисленного АПП.

В составе АПП по данным заводского регламента содержится до 30% изотактической формы полипропилена. Окисление аморфно-кристаллического полимера происходит только в аморфной области, поэтому происходит

повышение температуры размягчения, окисленного АПП по сравнению с исходным полимером.

Таблица 4 - Значения молекулярных масс исходного и окисленных образцов АПП

№ п/п	Карбонильное число, мг/г	[η]	М
1	0 (исходный АПП)	0,635	56000
2	1,63 (кислород воздуха)	0,60	50000
3	0,556 (30% H ₂ O ₂ перекись водорода)	0,31	20000
4	1,17 (пербензойная кислота)	0,28	17000
5	2,54 (пертрифторуксусная кислота)	0,11	5000

Окисленный атактический полипропилен (ОАПП) предназначен для нефтехимической и резинотехнической отраслей промышленности с целью получения продуктов с улучшенными вязкостными, смазывающими, термоокислительными, антиоксидантными свойствами [5].

Модификация АПП путем окисления позволяет существенно изменить свойства базового полимера, регулировать его технологические и эксплуатационные свойства.

Список литературы:

1. *Нехорошева, А. В.* Атактический полипропилен и некристаллические полимеры пропилена: получение, строение, свойства и применение: монография /А. В. Нехорошева, В. П. Нехорошев. — Ханты-Мансийск: Полиграфист, 2008. — 130 с.
2. *Вольфсон, С. А.* Полипропилен и концепция жизненного цикла полимера //Пластические массы. – 1995. - № 5. – С. 3.
3. *Pat. 6716939 USA.* Components and catalysts for the polymerization of olefins /Morini G., Balbontin G., Klusener P. A.A. Filed 12.05.2004. Date of Patent 21.03.2005.
4. *Семенович, Г. М.* Справочник по физической химии полимеров. Том 3. ИК и ЯМР спектроскопия полимеров /Г. М. Семенович, Т. С. Храмова. – Киев: Наукова думка, 1985. 589 с.
5. *Гохман, Л. М.* Применение атактического полипропилена для улучшения свойств битумов и асфальтобетонов/ Л. М. Гохман, Д. С. Шемонаева, И. В. Степоян, Е. Н. Титова //Автомобильные дороги. – 1990. - № 8. – С. 11-13.