

УДК: 678. 742

В. М. Достуева, ст. науч. сотр.,  
Б. А. Мамедов, гл. директор, проф., д-р хим. наук,  
О. Т. Гречкина, науч. сотр.  
(ИПМ, г. Сумгайыт, Азербайджанская Республика)

## **РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ МАКРОМОНОМЕРОВ В УСЛОВИЯХ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА**

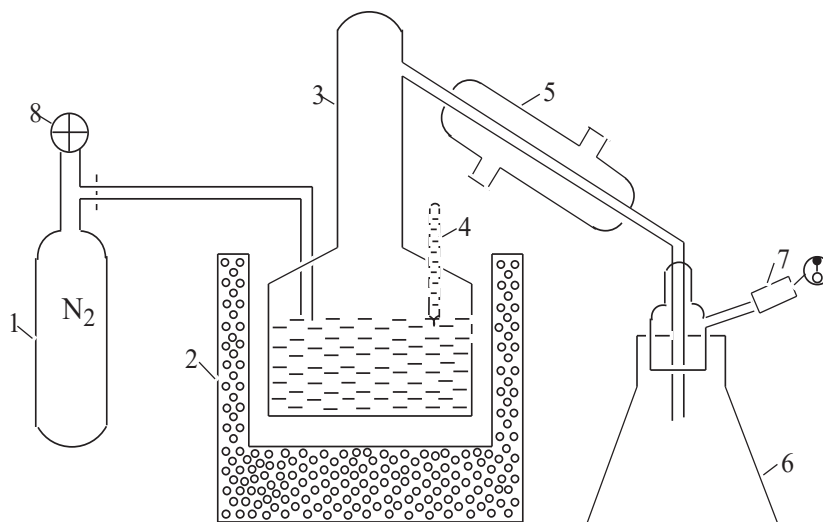
В последние годы значительно возрос научный интерес к исследованиям, направленным на разработку методов получения различных макромономеров, включая реакционноспособные функциональные производные полиолефинов (ПО) [1]. Современные достижения в области контролируемого синтеза полиолефинов открывают широкие возможности для создания их функционализированных аналогов. Функционализация полиолефинов представляет собой перспективное направление, способствующее расширению областей их практического применения и получению материалов с улучшенными и более ценными свойствами.

В научной литературе представлены исследования, посвящённые изучению реакции олигомеризации этилена в присутствии различных каталитических систем, направленные на получение олигоэтиленовых макромономеров [2]. Кроме того, имеются данные о получении других макромономеров полиолефиновой природы, в том числе полипропиленовых макромономеров (ППММ) [3].

Цель настоящего исследования заключается в изучении особенностей процесса получения полипропиленовых макромономеров методом термической деструкции полипропилена, осуществляемой при пониженном давлении в инертной атмосфере.

Получение ППММ. Термическая деструкция полипропилена (ПП) проводилась с использованием специальной экспериментальной установки в условиях вакуума и инертной азотной атмосферы (рисунок 1). Поддержание стабильности процесса и требуемого температурного режима ПП обеспечивалось за счёт частичного понижения атмосферного давления.

Для получения полипропиленовых макромономеров (ППММ) в настоящем исследовании применялся изотактический полипропилен, характеризующийся плотностью  $0,90 \text{ г/см}^3$ , температурой плавления  $160^\circ\text{C}$ , пределом прочности при растяжении  $260\text{--}400 \text{ кг/см}^2$  и относительным удлинением при разрыве в пределах  $200\text{--}700\%$ .



1 – балон с азотом; 2 – печь; 3 – реактор; 4 – термометр; 5 – холодильник;  
6 – приемник; 7 – водяной насос; 8 – кран

**Рисунок 1 – Схема вакуумной установки для термодеструкции полипропилена**

В реактор помещают 50 г гранул полипропилена (ПП) и добавляют 1 мл гидрохинона. После герметизации реактора через систему пропускают азот со скоростью 2–3 мл/с. Давление в установке поддерживается ниже атмосферного (400–600 мм рт. ст.) с помощью водяного насоса. Температура в реакторе постепенно повышается до 200–300°C. Начиная с 250°C, наблюдается расщепление полимера, сопровождающееся перегонкой жидкого продукта деструкции. При этом температура поддерживается на постоянном уровне. Продолжительность процесса составляет 25–30 мин, а выход жидкого продукта достигает 88–93%.

Регулируя температуру термической деструкции и величину давления, можно контролировать среднюю молекулярную массу (ММ) получаемых ППММ. Жидкий продукт, полученный после деструкции, дополнительно подвергают вакуумной дистилляции, что позволяет выделить узкосоставную фракцию полипропиленового макромономера.

Средняя молекулярная масса и параметры молекулярно-массового распределения (ММР) синтезированных ППММ определялись методом эксклюзионной жидкостной хроматографии (ЭЖХ) с использованием высокоэффективного жидкостного хроматографа фирмы Kovo (Чехия), оснащённого рефрактометрическим детектором. В работе применялись две колонки размером 3,3×150 мм, заполненные неподвижной фазой Separon-SGX с размером частиц 7 мкм и пористостью 100 Å. В качестве элюента использовался диметилформамид при скорости потока 0,3 мл/мин и температуре 20–25°C. Калиб-

ровочная зависимость  $\lg M$  от  $V_R$  в диапазоне  $M = (1,5-100) \times 10^2$  была построена с использованием стандартов полиэтиленгликоля и описывалась уравнением  $V_R = C_1 - C_2 \lg M$ , где  $C_1 = 24,4$ ,  $C_2 = 4$ .

При предварительном нагреве образца в вакууме термическая деструкция полипропилена при  $250^\circ\text{C}$  в отсутствие кислорода приводит к разрыву полимерных цепей. Исследование механизма термической деструкции высокомолекулярного полимера в вакуумных условиях показало, что при температурах ниже  $300^\circ\text{C}$  процесс протекает крайне медленно. При  $380^\circ\text{C}$  полипропилен практически полностью разрушается в течение 30–35 мин. Экспериментально было установлено, что реакция распада происходит по цепному механизму.

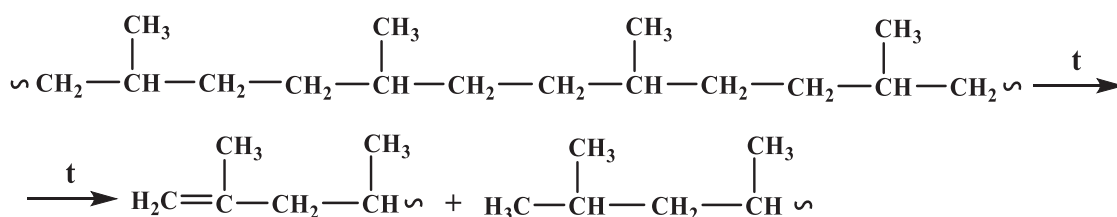


Рисунок 2 – Реакция распада

Изучено воздействие различных факторов, таких как температура и давление, на выход целевого продукта. Определены оптимальные условия проведения процесса термической деструкции (таблица).

Таблица – Влияние условий термодеструкции на молекулярно-массовые характеристики и выход макрономеров на основе ПП

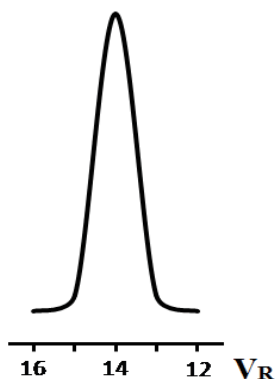
№	T, °C	Давление, мм рт. ст.	Выход, %	$M_n$	$M_w/M_n$	C=C, г/моль
1	320	400	93,6	820	1,09	2,00
2	320	500	94,0	780	1,10	2,10
3	340	400	93,6	700	1,14	2,10
4	340	500	94,6	650	1,16	2,20
5	340	600	93,6	580	1,12	2,30
6	360	400	92,3	545	1,15	2,30
7	360	500	90,0	500	1,20	2,25
8	360	600	88,9	450	1,20	2,30

Примечание.  $M_w = M_n \times M_w / M_n$

Из данных, представленных в таблице, видно, что наибольший выход продукта достигается при температуре  $340^\circ\text{C}$  и давлении 500 мм рт. ст. В отличие от ранее описанных методов, предложенный способ позволяет регулировать молекулярную массу макромономера одновременно с изменением температуры и давления. Показано, что своевременный отвод продукта из реактора способствует предотвра-

щению побочных реакций, таких как разложение и разветвление, а также снижает полидисперсность получаемых макромономеров.

Средняя ММ и параметры ММР синтезированных ППММ были определены методом эксклюзионной жидкостной хроматографии. Результаты этих исследований представлены в таблице и на рисунке 3.



**Рисунок 3 – Эксклюзионная кривая молекулярно-массового распределения ППММ, полученная термической деструкцией ПП при  $T = 340\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 500\text{ мм рт. ст.}$**

Установлено, что в зависимости от параметров термической деструкции возможно получение ППММ с существенно различающимися значениями молекулярной массы. Так, макро-мономер, полученный при относительно мягких условиях ( $T = 340\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 500\text{ мм рт. ст.}$ ) и представляющий собой низковязкую жидкость, как и ожидалось, характеризуется невысокими значениями средневесовой ( $M_w=754$ ) и численной ( $M_n=650$ ) молекулярной массы, а также узким распределением молекулярных масс ( $M_w/M_n=1,16$ ), что свидетельствует о низкой полидисперсности образца.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Котов С. В., Моисеев И. К., Шабанова А. В. Олигомеры олефинов: Способы получения и применение в качестве компонентов топлив и масел (обзор) // Нефтехимия. – 2003. –Т. 43. – № 5. – С. 323–333.
2. Кахраманов Н. Т., Алиева Р. В., Багирова Ш. Р., Мамедова Р. З. Исследование продуктов термической деструкции полиэтилена высокой плотности // Журнал Азербайджанский химический. – 2007. – № 4. – С. 179–184.
3. Сеидов Н. М., Мамедалиев Г. А., Мамедова Э. С. Получение высших  $\alpha$ -олефинов олигомеризацией пропилена // Вопросы химии и химической технологии. – 2014. –№ 1. – С. 35–38.