

ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО СОСТАВА АТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ

*Гарун Я. Е., Турчин Г. В., Главати О. Л.,
Лабуза И. В.*

Термическая деструкция ПП длительное время находилась в центре внимания исследователей, и в литературе по данному вопросу накоплено большое количество экспериментальных данных [1, 2]. Основные методы изучения закономерностей деструкции ПП – измерение скоростей накопления и анализ летучих продуктов деструкции [2]. Цель настоящей рабо-

Результаты исследований исходного и деструктированного ПП

Условия деструкции		Стереорегулярный состав, вес. %			Иодное число, гI ₂ /100 г	Степень ненасыщенности n _{C=C}	\bar{M}_n
t°	Время, ч	атактическая фракция	стереоблочная фракция	изотактическая фракция			
—	—	68	30	2	7,6	0,59	1970
250	20	69	29	2	8,6	0,63	1860
300	10	69	29	2	9,8	0,68	1770
350	5	68	30	2	14,5	0,75	1310
375	1,5	74	23	3	16,4	0,80	1230
375	3	81	16	3	26,3	0,96	920
375	5	91	8	1	42,7	1,24	740
400	3	91	7	2	108,2	1,76	420

ты – исследование изменения ММ и молекулярно-массового состава продуктов деструкции, оставшихся после завершения процесса.

Деструкцию ПП проводили в герметическом металлическом микрореакторе в атмосфере инертного газа при 250–400° в течение 1,5–20 ч.

В исходном ПП и в деструктированных продуктах определяли стереорегулярный состав путем последовательной экстракции стереоизомеров диэтиловым эфиром и гептаном [3]. Атактический ПП экстрагировали эфиром, стереоблочный – гептаном; остаток после экстракции кипящим гептаном характеризовал содержание изотактического полимера.

В выделенном атактическом ПП определяли среднечисленную молекулярную массу \bar{M}_n методом криоскопии [4] и иодное число. Степень ненасыщенности определяли расчетным путем.

Результаты исследований исходного ПП и продуктов его деструкции приведены в таблице.

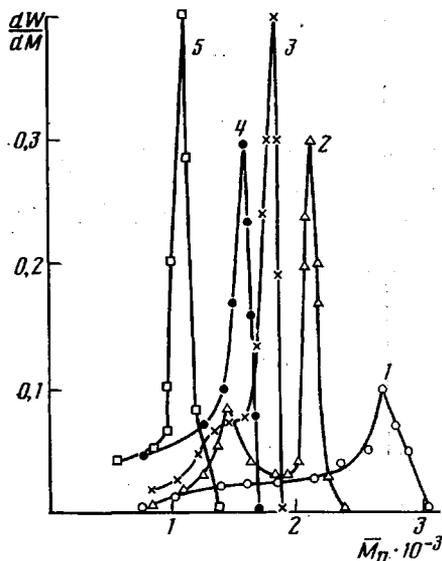
Анализируя результаты, можно сделать вывод о том, что в условиях эксперимента термообработка ПП при 250–300° незначительно сказывается на ММ и стереорегулярности состава. Проведение процесса при 375–400° приводит к значительному понижению ММ, увеличению иодного числа, степени ненасыщенности. При этом происходит изменение стереорегулярности за счет уменьшения содержания стереоблочного полимера в сторону увеличения содержания атактического полипропилена (АПП). Содержание изотактического ПП практически не меняется в процессе деструкции.

Значения среднечисленных молекулярных масс ПП не дают полного представления об их составе. Последний может быть охарактеризован более полно распределением молекулярно-массового состава, для определения которого применяли экспресс-метод турбидиметрического титрования [5].

Поскольку целью настоящей работы не являлось изучение выхода и состава летучих продуктов деструкции, последние с температурой кипения до 300° отделяли под вакуумом от деструктированных ПП. На рисунке представлены дифференциальные кривые молекулярно-массового состава исходного ПП и остаточных продуктов деструкции.

Кривая 1 показывает, что в исходном АПП имеет место значительная неоднородность состава, о чем свидетельствует широкий молекулярно-массовый состав с максимумом распределения в области $\bar{M}_n=2700$. В процессе (375°, 1,5 ч) кривая молекулярно-массового состава приобретает бимодальный характер с пиками в области $\bar{M}_n=1500$ и 2100. Появление двух пиков на этой кривой и отсутствие газовыделения свидетельствуют о том, что деструкция ПП в условиях эксперимента осуществляется по закону случая. При этом в первую очередь деструктируют макромолекулы с наибольшей ММ. Судя по площадям пиков, разрывы углеводородных цепей на 50% происходят примерно по середине. ММ образующихся в процессе деструкции продуктов равна приблизительно половине ММ, соответствующей максимуму распределения в исходном продукте.

Увеличение продолжительности деструкции при 375° приводит к полному разложению макромолекул с $\bar{M}_n > 2000$ и образованию продуктов узкого молекулярного состава в пределах 900–1500. Повышение температуры до 400° приводит к углублению процесса деструкции и образованию продуктов более узкого молекулярно-массового состава.



Дифференциальные кривые ММР АПП и продуктов его деструкции: 1 — исходный АПП; 2–5 — деструктированный АПП: 2 — 375 (1,5 ч), 3 — 375 (3 ч), 4 — 375 (5 ч), 5 — 400° (3 ч)

ЛИТЕРАТУРА

1. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967.
2. Кристаллические полкоолефины / Под ред. Раффа Р. А., Дока К. В. Т. 2. М.: Химия, 1970, с. 469.
3. Полипропилен / Под ред. Пилиповского В. И., Ярцева Н. К. Л.: Химия, 1967, с. 315.
4. Гарун Я. Е. В кн.: Нефтепереработка и нефтехимия. Киев: Наукова думка, 1977, вып. 15, с. 50.
5. Гарун Я. Е. Химия и технология топлив и масел, 1979, № 6, с. 40.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности

Поступила в редакцию
16.II.1981