Поступило в редакцию: февраль 2015

УДК 547.26 ’ 122.05

ПОВЕРХНОСТНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА ПОЛИФТОРАЛКИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

А.И.Рахимов[1], Н.А.Рахимова[2], В.С.Авилова[2], Э.В. Петросян [2] , А.Ю.Марышев [2·], В.Ф.Желтобрюхов [2]

[1]1Институт химических проблем экологии АЕН РФ (ИХПЭ), 400066, Волгоград,-а/я 127.Тел.(8442) 38-87-70
e-mail: rakhimov@sprint-v.com.ru

[2]Волгоградский государственный технический университет, 400131, Волгоград, пр. Ленина, 28
e-mail: organic@vstu.ru

Аннотация*: Показана возможность введения полифторалкильных групп путем окислительной функционализации полипропилена кислородом воздуха с последующей октафторпентилхлорсульфитной модификацией по НО-группам на поверхности мелкодисперсных частиц изотактического полипропилена, что приводит к получению полифторалкилированного полипропилена с комплексом уникальных свойств.*

Ключевые слова*: изотактический полипропилен, кислород воздуха, окислительная функционализация НО-групп, октафторпентилхлорсульфит, полифторалкилированная поверхность, гидрофобность, однородная сферическая структура частиц.*

Защита организма от вредного воздействия факторов окружающей среды является важной задачей. Ее актуальность определяется возрастающим количеством ядохимикатов в среде обитания человека, несущих прямую угрозу здоровью людей.

Полифторалкилхлорсульфиты (которые получают на основе полифторированных спиртов-теломеров [1-8]) при взаимодействии со спиртами и фенолами образуют простые, а с карбоновыми кислотами и их солями - сложные эфиры.

Целью данной работы является введение НО-групп на поверхность мелкодисперсных частиц изотактического полипропилена (ИПП) путем его окислительной функционализации кислородом воздуха и последующее полифторалкилирование НО-групп октафторпентилхлорсульфитом для получения полифторалкилированного полипропилена. Окисленный ИПП (ОИПП) как показано авторами [9-17] обладает высокой реакционной способностью. Он реагирует с полиизоцианатами и может применяться также в качестве модификатора

композиционных материалов.

1. Окисление изотактического полипропилена (ИПП) кислородом воздуха

Окисление ИПП проводили в *о*-ксилоле (массовое соотношение 1:4) в присутствии 0,5 % массовых частей кумола при температуре 140° в течение 3.5 часа. За процессом окисления наблюдали по содержанию НО-групп в окисленном полипропилене (ОИПП,) которое определялась ацилированием полимера фталевым ангидридом в пиридине. Через каждые 30 мин.. в течении 3.5 часов анализировали содержание ОИПП по количеству образующегося ацилпроизводного (рис.1).

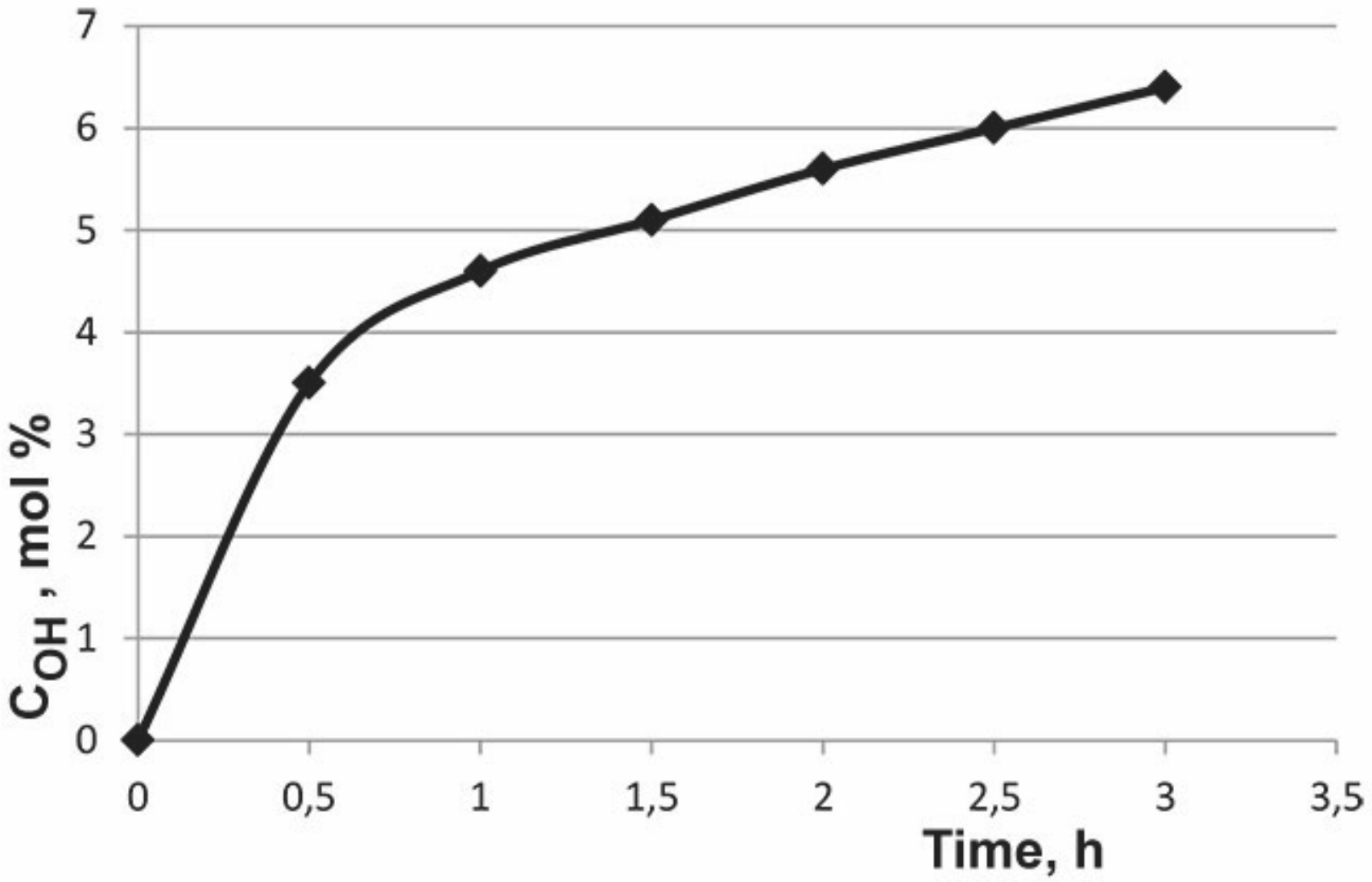

Рис.1. *Изменение содержания НО- групп в ОИПП в процессе окисления ИПП (окисление проводят в о-ксилоле в присутствии 0.5% концентрации. кумола) при температуре 140° С.*

Максимальное содержание ОИПП в продуктах окисления составляет около 6%. Реакция окисления ИПП сопровождается деструкцией макромолекулярных цепей ИПП, что приводит к снижению вяэкости ксилольного раствора ОИПП. Строение продуктов окисления ИПП исследовалось методом Фурье-ИК- спектроскопии. В ИК-спектре (рис.2,3) окисленного полимера можно выделить следующие характеристические полосы поглощения: 800-1000 $см^{-1}$, что соответствует колебаниям С-С- связи, а также частоты в областях 1380, 1450-1470 $см^{-1}$ относящиеся к деформационным колебаниям CH_2- и CH_3- групп и симметричным колебаниям CH_2- при частотах 2840-2860 $см^{-1}$ и CH_3- группы при 2860-2880 $см^{-1}$; а также ассиметричные колебания при

2920-2935 см$^{-1}$ и 2950-2970 см$^{-1}$, что также соответствует CH_2- и CH_3- группам. Кроме того, в ИК- спектре ОИПП присутствуют полосы поглощения карбонильной группы при частотах 1700-1720 см$^{-1}$, и НО-группы в области 3400-4000 см$^{-1}$.

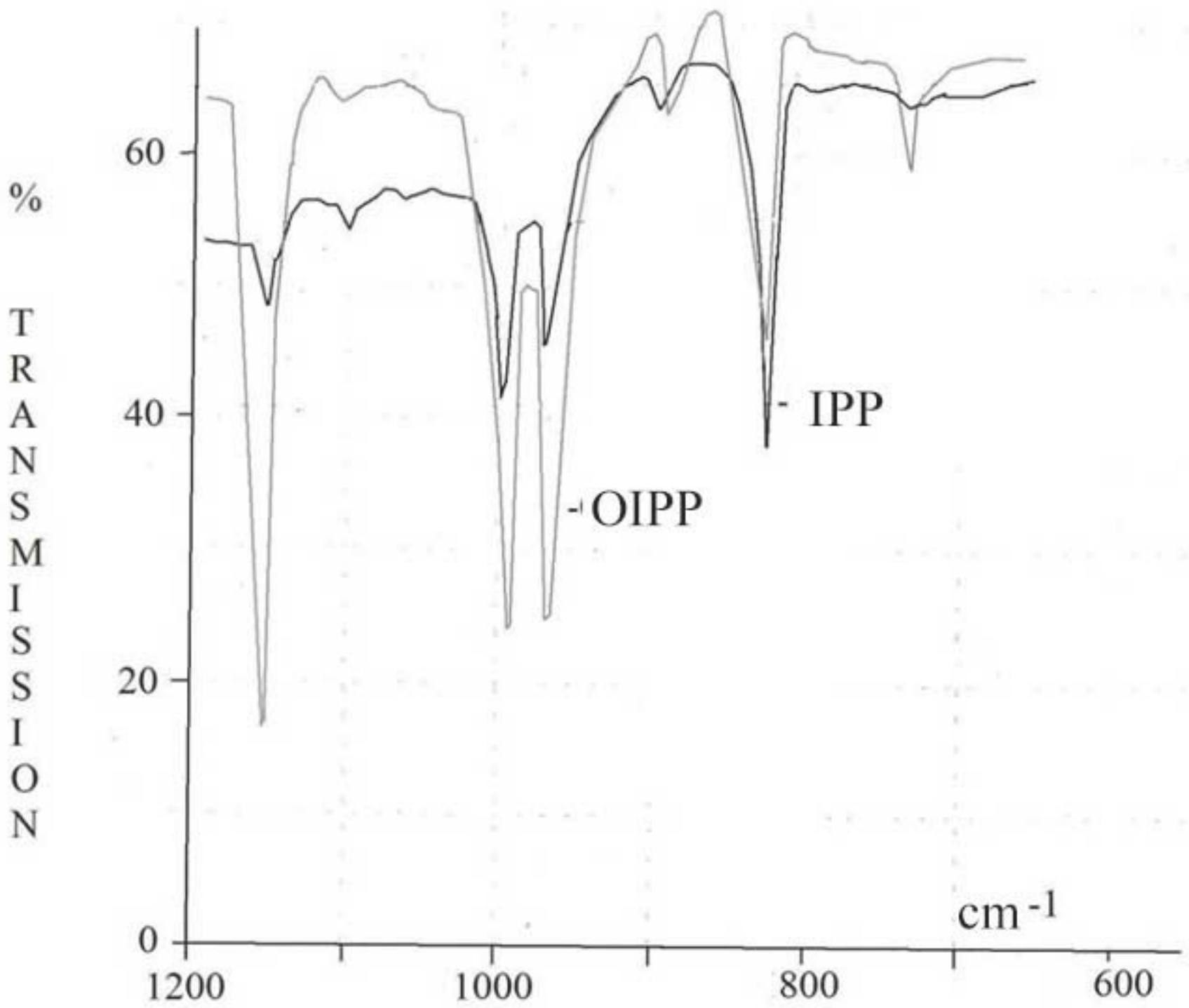

Рис.2. *ИК-Фурье спектры ИПП и ОИПП .в области 600-1200 см $^{-1}$.*

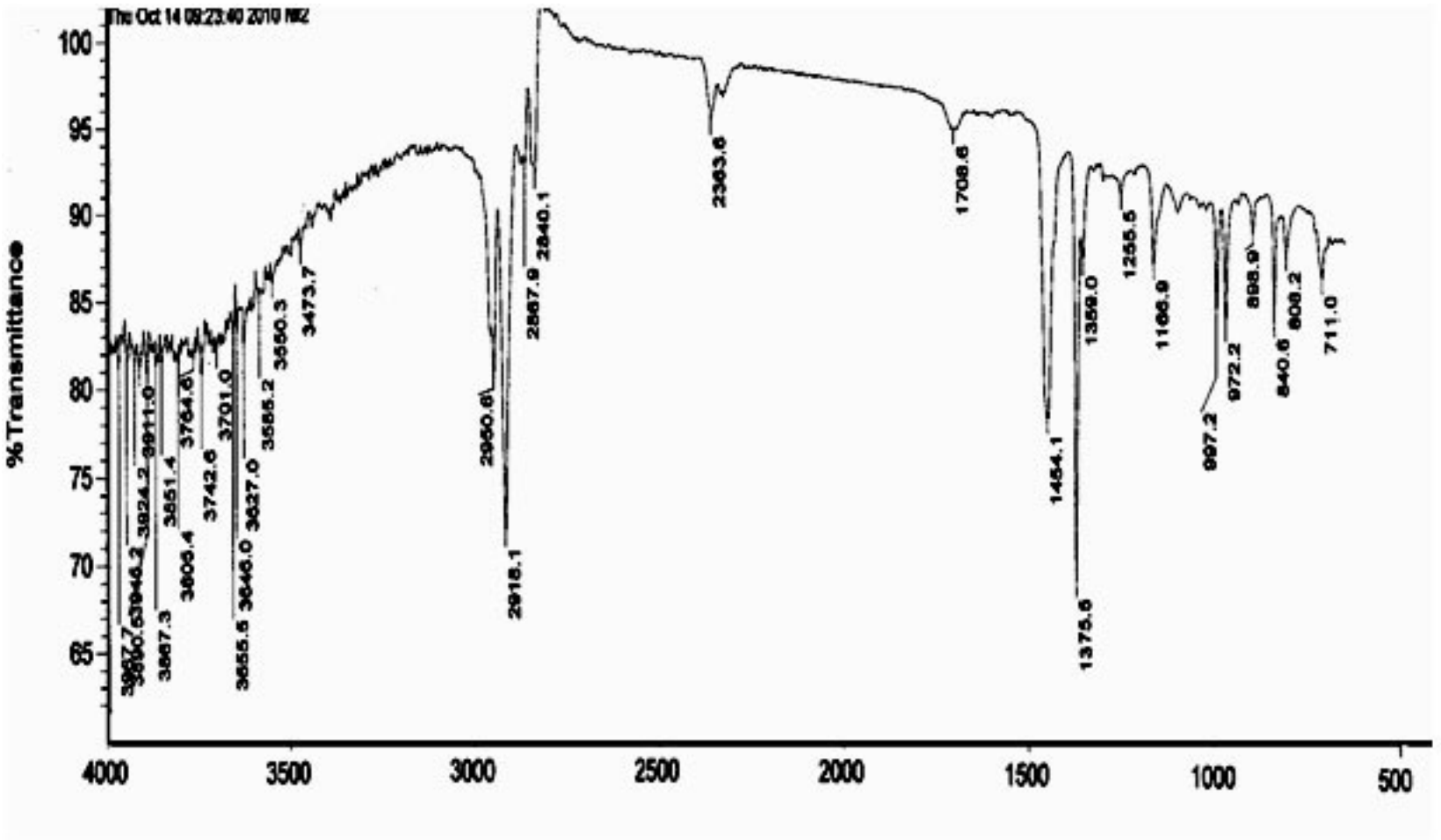

Рис.3. *ИК-спектр ОИПП.*

2. Полифторалкилирование ОИПП октафторпентилхлорсульфитом

Реакцию ОИПП с октафторпентилхлорсульфитом проводили следующим образом: частицы ОИПП суспендировали в хлороформе при комнатной температуре, затем раствор охлаждали до -10-(-5) °С и затем в присутствии катализатора (диметилформамида) добавляли раствор октафторпентилхлорсульфита в хлороформе. Реакционную массу выдерживали при нагревании до 40 °С в течение 1 ч. Затем полученный полифторалкилированный полипропилен (ПФАПП) промывали свежей порцией хлороформа и сушили при комнатной температуре. Содержание фтора в ПФАПП, определенное методом сжигания вещества с последующим потенциометрическим титрованием с использованием фтор-серебрянного электрода, оказывалось равным 15 %.

Кроме того, если сравнивать ИК-спектры ОИПП и ПФАПП (рис.3 и 4), то можно увидить, что полоса поглощения в области валентных колебаний карбонильной группы 1708 см-1 для ОИПП смещается в ИК-спектре ПФАПП в область больших волновых чисел и равно1713 $см^{-1}$. Кроме того, в ИК-спектре образце ПФАПП появилась новая полоса поглощения 1218 $см^{-1}$, возникновение которой обычно связывают с валентными колебаниями группы С-О-С – в простых эфирах. В то же время практически исчезает поглощение в области валентных колебаний НО-группы (3400–3600 $см^{-1}$), что объясняется участием НО-групп в реакции полифторалкилирования.

Структурные особенности ПФАИПП изучены методом электронной микроскопии (рис.5). Как видно из сравнения фотографий поверхности окисленного ИПП и полифторалкилированного ПФАИПП, значительно меняется характер поверхности частиц. Неоднородность частиц в образце исходного ИПП, их разнообразие форм переходит в более однородную сферическую структуру с размерами 100 мкм. Это объясняется тем, что в исходном ИПП имеет место ассоциативное взаимодействие

полярных HO- и HOOC-групп. В полифторалкилированном ПФАИПП такие межмолекулярные взаимодействия отсутствуют и частицы приобретают однородную сферическую структуру.

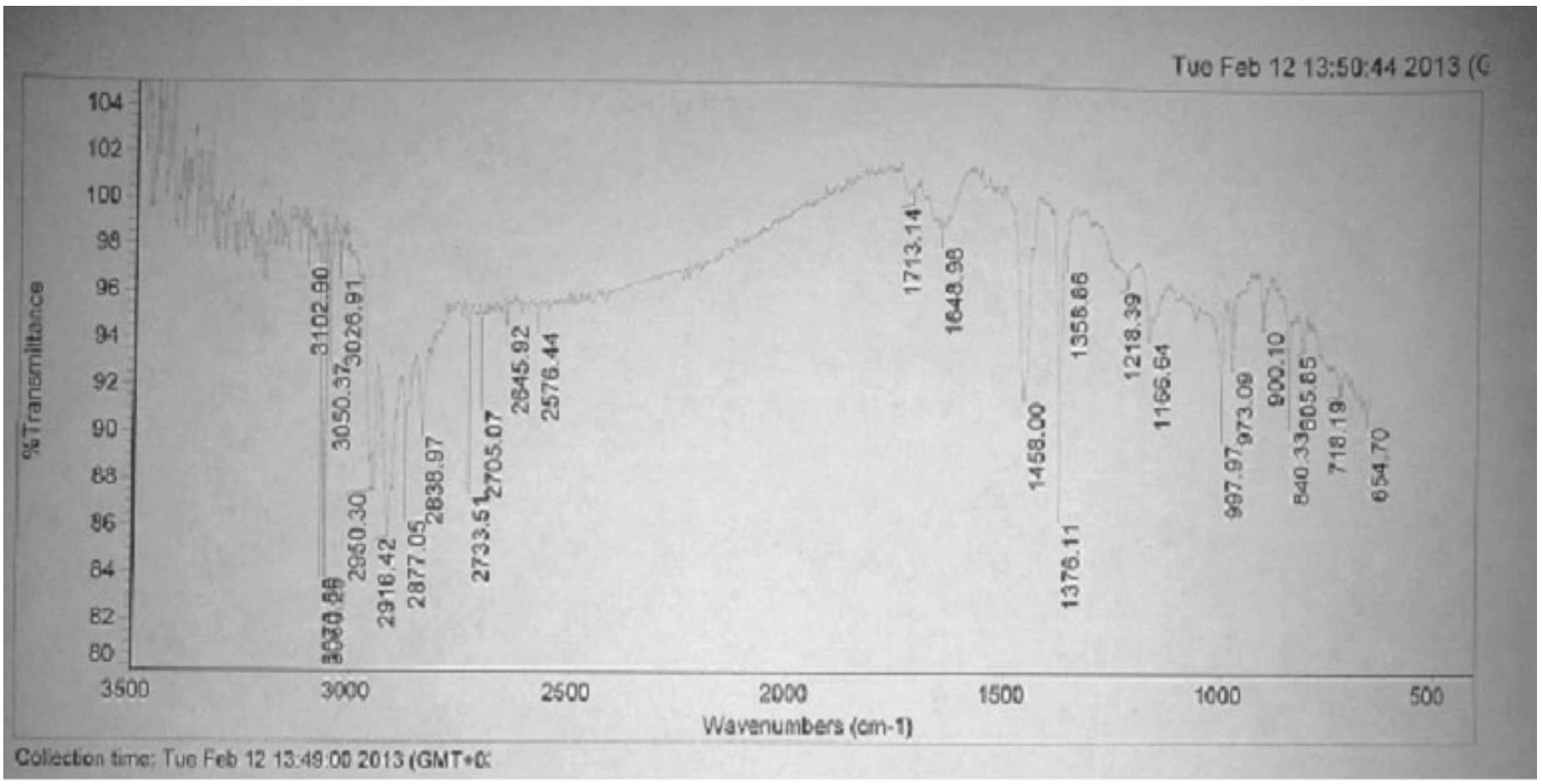

***Рис. 4**. ИК-Фурье спектр ПФАПП.*

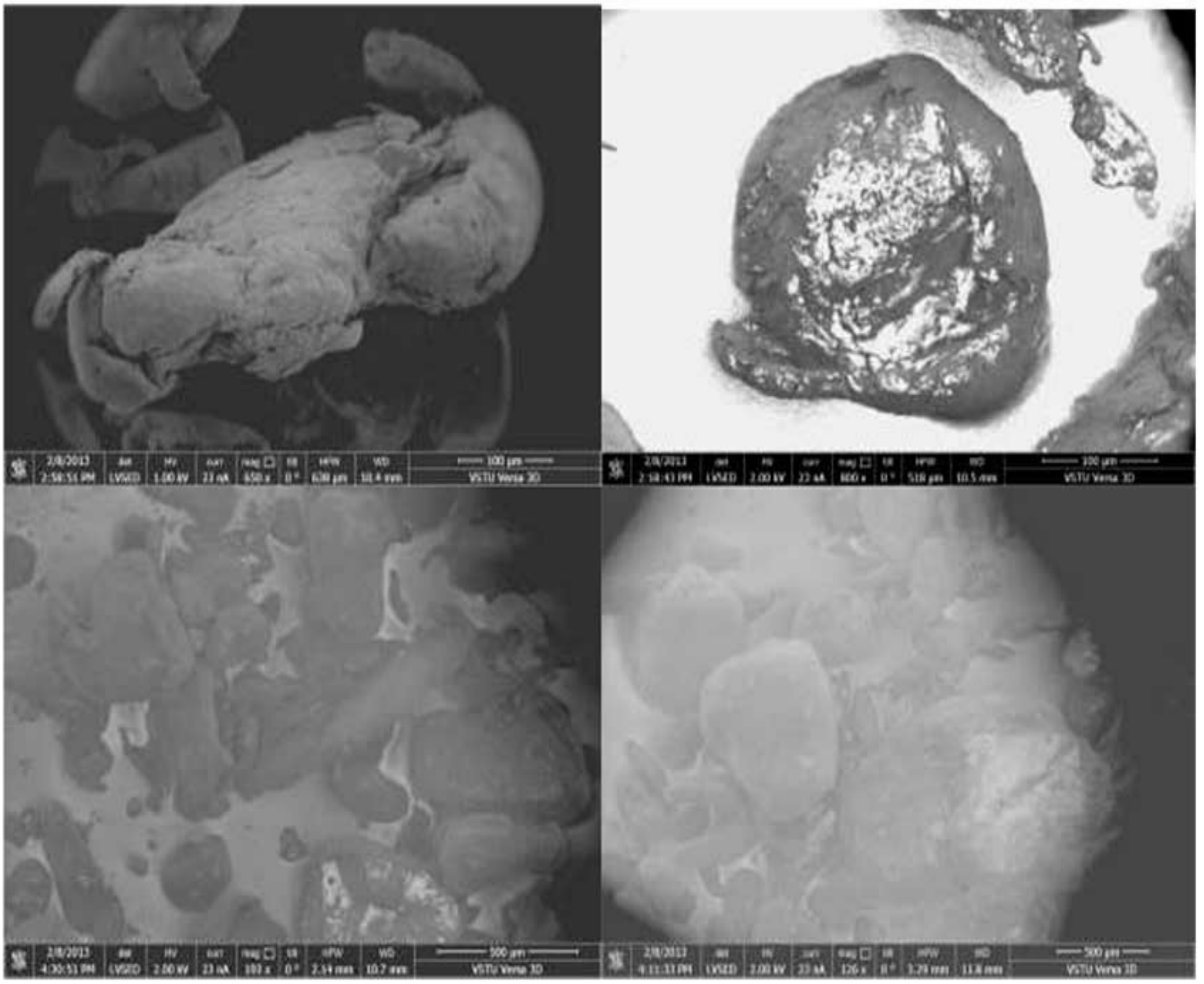

Рис. 5. *Фотографии поверхности окисленного (слева) ОИПП и полифторалкилированного (справа) ПФАИПП.*

Выводы

Поверхностная модификация окисленного полипропилена октафторпентилхлорсульфитом с участием полярных НО- и НООС-групп приводит к более однородной сферической структуре частиц с размерами 100мкм, обладающим новым набором свойств, что открывает широкие перспективы переработки и применения полипропилена

Список литературы

1. И.П. Уклонский, В.Ф Денисенков, А.Н. Ильин, С.Н. Минеев, Ю.Л. Бахмутов, Л.М.. Иванова, Пат. 2209204 Российская Федерация, МПК С 07 С31/38. Способ получения полифторированных спиртов Открытое акционерное общество "Галоген" - 2002.
2. А.И Рахимов., О. В, Вострикова, Э. В.. Петросян. Особенности поверхностной полифторалкил модификации натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы// Фторные заметки/ - 2013. - Т.89., вып. 4.

3. А. И Рахимов., А. В. Налесная, О. В.Вострикова. Новый метод синтеза полифторированных простых эфиров .Журнал органической химии / - 2004. - Т. 74. , вып. 4. - С. 1121.
4. А. И. Рахимов, Р. В. Фисечко Реакция полифторалкилхлорсульфитов с бензиловыми спиртами . Журнал общей химии . - 2007. - Т. 77, вып. 10. - С. 1750-1751.
5. А.И. Рахимов, Р. В. Фисечко Новый метод синтеза полифторалкилцикло гексиловых эфиров. Журнал общей химии. - 2008. - Т. 78, вып. 2. - С.338.
6. А.И. Рахимов, А. В. Налесная, Р. В. Фисечко. -Особенности катализа реакции полифторалкилхлорсульфитов с предельными одноатомными спиртами . Журнал общей химии / 2008. - Т. 78, вып. 11. - С. 1842-1848.
7. А.И. Рахимов, А.В. Налесная, Р.В. Фисечко; Пат. 2346926 Российская Федерация, МПК C 07 C43/192, C 07 C43/12, C 07 C43/225, C 07C 43/174. Способ получения простых полифторалкиловых эфиров.ГОУ ВПО ВолгГТУ. - 2009.
8. А.И. Рахимов Синтез полифторалкилхлорсульфитов и новые реакции с их участием // Журнал общей химии - 2010. - Т. 80, вып. 8. - С. 1622-1641.
9. А. И. Рахимов. Особенности жидкофазного окисления *о*-, *п*-ксилолов в присутствии соединений с реакционноспособными СН-группами Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. N 5 / ВолгГТУ.Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 57–59.
10. А.И.Рахимов Окислительная деструкция полипропилена в ароматических углеводородах Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. N 2 /ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 8). – С. 92–94.
11. А. И. Рахимов. Химия и технология органических перекисных соединений /. – М.: Химия,1979. – С. 392.
12. Е. Т.Денисов, Радикальные реакции в твердой фазе и механизм окисления карбоцепных полимеров .Успехи химии. – 1978. – Т. XLVII, вып. 6. – С. 1090–1118.
13. В. П.Нехорошев. Окисленный атактический полипропилен: получение, свойства и применение. ЖПХ. – 2000. – Т. 73. – Вып. 6. – С. 996–999.
14. Н. А. Рахимова. Особенности формирования композиционных материалов на основе окисленного полипропилена и полиизоцианата. Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст.Волгоград, 2011. –Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ;вып. 8. – С. 88–91.
15. А. И. Рахимов, А. Ю. Марышев, Н. А. Рахимова, М. А. Марышева, Д. В. Азаров. Строительные покрытия на основе отходов полипропилена, Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. N 4 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2013. –Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ;вып. 10. – С. 57–59.
16. А.И.Рахимов.Композиции на основе арилированного гидроксил- содержащего бутадиен-изопренового олигомера ПДИ-1К// Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. N 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. –Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9. С. 117–120.
17. А. В. Нехорошева Научные основы методов и средств безопасной утилизации отходов производства изотактического полипропилена: автореф. дис. … д-ра тех. наук:25.00.36/. – СПб., 2009. – 30 с.
18. Н. А. Рахимова,А. И. Рахимов, Э.В.Петросян, В.С.Авилова, А. Ю. Марышев, В.Ф. Желтобрюхов. Структурные особенности полифторалкилированного функционально замещенного изотактического полипропилена. Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. N 4 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2013. –Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» вып.11,; N 19. – С. 102-105.

Статья рекомендована к публикации членом редколлегии д.х.н. проф. А.И. Рахимовым