

Введение Мономер-полимерные системы на основе полимеризационно-способных мономеров в присутствии растворенных каучуков (СКБ, СКЭПТ и др.) находят широкое применение для получения композиционных материалов. В работах [1-4] обобщены основные кинетические и термодинамические закономерности процессов полимеризации мономеров, в присутствии матричного высокомолекулярного компонента. Однако и в настоящее время особенности полимеризации мономер-полимерных систем привлекают большое количество исследователей. Первоначальные исследования, посвященные полимеризации мономеров, содержащих растворенные каучуки, были направлены в основном на совершенствование технологии получения ударопрочного полистирола (УПС) и касались, главным образом, изучению влияния природы упрочняющего эластомера на свойства образующихся композитов. Однако возможность использования неопределенных полярных каучуков не рассматривалась, что связано, очевидно, с несовместимостью компонентов подобного рода мономер-полимерных систем. При этом сравнительно небольшое количество работ были направлены на исследования закономерностей самого процесса. В предыдущих исследованиях было показано, что использование в качестве каучуковой составляющей неопределенных полярных каучуков позволяет направленно регулировать свойства образующихся УПС. Данный прием не требует дополнительного дорогостоящего оборудования и может быть реализован без изменения существующей технологии получения УПС. При этом, необходимый уровень эксплуатационных свойств может быть достигнут при значительно меньших затратах, чем при производстве известных композиционных материалов подобного назначения, в том числе и АБС-пластика. Введение полярных каучуков в процессах синтеза ударопрочного полистирола оказывает существенное влияние, как на выход соответствующих фракций, так и на морфологию образующихся композитов. В связи с этим, исследование особенностей поведения неопределенных полярных каучуков в процессе полимеризации мономер-полимерных систем представляет собой актуальную задачу современной химии высокомолекулярных соединений.

Экспериментальная часть В реактор емкостью 1 л, снабженный лопастной мешалкой и рубашкой для обогрева и снятия тепла, загружали (91,32% мас.) стирола, включали мешалку и при постоянном перемешивании со скоростью 100 об/мин вводили 5-10 % мас. предварительно измельченного каучука. Растворение каучука проводили при температуре 60°C в течение 4-х часов при непрерывном перемешивании, после чего в реактор последовательно вводили: 0,07% мас. антиоксиданта, 0,03% мас. пластификатора. Далее в реактор вводили инициатор полимеризации: 0,04% мас. перекиси бензоила (ПБ) и 0,02% мас. N,N'-диметиланилина (N,N'-ДМА). После введения всех добавок раствор нагревали до 80°C. Полимеризацию вели до конверсии по мономеру 25-30%. Расплав полученного ударопрочного полистирола непрерывно выгружали из вакуумной

камеры выгрузным устройством и направляли на грануляцию. Продолжительность процесса составляла 24 часа. В качестве каучуковой составляющей использовали бутадиен-нитрильный (БНКС-28), хлоропреновый (Ваурене-112) каучуки. Поскольку приоритетным направлением наших исследований являлся синтез без использования инициаторов, синтез осуществляли при температуре 150 °С. Режим литья стандартных образцов: температура расплава 180 – 215 °С; температура литьевой формы 55 – 70 °С; время впрыска 3 – 4 с; давление впрыска 500 – 700 psi; частота вращения шнека 50 – 100 об/мин; время выдержки под давлением 5 – 10 с; время выдержки без давления 20 – 30 с; противодавление 50 – 70 psi. Образцы перед испытаниями кондиционировали при (23±2) °С и относительной влажности (50±5)% по ASTM D618 не менее 16 часов. Физико-механические характеристики (разрушающее напряжение при растяжении, относительное удлинение при разрыве) определяли в соответствии с ГОСТ 11262-80 на образцах типа 1 на разрывной машине «Inspect mini» при температуре испытания 20±2 °С. Образцы испытывали не менее чем через 24 часа после их изготовления. Перед испытаниями их предварительно кондиционировали при температуре испытания в течение 4 ч. Скорость движения зажимов разрывной машины составляла 100 мм/мин. Обсуждение результатов Как уже было показано в предыдущих исследованиях, в реакциях привитой полимеризации на степень прививки наибольшее влияние оказывают природа и концентрация инициатора, температура, а также количество растворенного полимера и наличие в его макромолекулах потенциальных центров прививки. Наиболее эффективно процесс прививки протекает по α-углеродному атому по отношению к двойной связи. Однако использование полярных каучуков в процессах полимеризации мономер-полимерных систем требуют совершенно иных подходов для описания кинетики и механизма процесса. 5 4 3 2 1 Рис. 1 – Зависимость выхода привитого сополимера от содержания растворенного каучука при разных степенях превращения мономера: 1 – 5% каучука, 2 – 7%, 3 – 8%, 4 – 9%, 5 – 10% Зависимость степени прививки от содержания растворенного каучука в реакционной системе представлены на рисунке 1, из которого следует, что с ростом содержания каучука до 9 % увеличивается выход привитого сополимера и в дальнейшем практически не изменяется. С дальнейшим увеличением содержания каучука затрудняется процесс инверсии фаз, что связано с увеличением вязкости. Кинетика накопления гомополимера Н и изменение содержания привитого сополимера G в зависимости от конверсии мономера и типа каучука представлены на рисунке 2. Выявлено, что интенсивное накопление гомополимера, практически не зависит от типа каучука и соответствует степеням превращения, при которых начинается автоускорение реакции в процессе полимеризации мономеров (около 30-40% для стирола и 10-15% для ММА). 4 3 2 1 4 3 2 1 Рис. 2 – Зависимость выхода гомополимера (3,4) и

привитого сополимера (1,2) от типа растворенного каучука при разных степенях превращения мономера: 1,3 - Стирол - БНКС-28; 2,4 - Стирол - Ваургене -112. Содержание каучука 7 % мас. Подобные закономерности наблюдали Новаков с сотр., в случае исследования процесса привитой сополимеризации стирола и ММА на фторированные каучуки и полифениленоксид (ПФО). Превалирование процесса гомополимеризации мономеров над прививкой к метиленовым группам каучука дают основания полагать, что данный процесс в большей степени зависит от природы мономера, и в незначительной степени определяется химической природой каучука [4]. На заключительных степенях превращения при  $X \geq 70\%$  обнаруживается нерастворимая гель-фракция, образующаяся в результате разветвлений и частичного сшивания каучуковой фазы по механизму рекомбинационного обрыва. С увеличением содержания каучука увеличивается выход гель-фракции, содержание которой варьируется от 0,069 до 0,284 % мас. Своеобразие условий полимеризации компонентов мономер-полимерной системы приводит к образованию композитов со сложной морфологической структурой, во многом определяющих их перерабатываемость и эксплуатационные свойства (табл. 1). Введение добавок слоистых силикатов является наиболее простым и доступным способом повышения степени структурирования материалов и регулирования свойств образующихся композитов [7-8], без повышения доли нерастворимой фазы и ухудшения их перерабатываемости. Данный способ показал хорошие результаты и в случае модификации ударопрочного полистирола [9-11], что существенно расширяет возможные области применения подобного рода композитов.

Таблица 1 - Значения параметров, определяющих процесс и свойства полученных композитов

Показатели	Номер композиции	1С	2С	3С	4С	5С	6С	7С
Содержание реагентов в загрузочной смеси: каучук, мас. % - БНКС-28		5,0	7,0	8,0	9,0	10,0	7,0	-
-Ваургене-112		-	-	-	-	-	-	-
пероксид, мас. % -ПБ		0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
-N,N'-ДМА		0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Конверсия стирола в форполимере, % мас.		29,3	34,7	35,3	28,5	29,5	26,4	29,2
Характеристики и свойства композитов: Содержание каучука, мас. %		5,0	7,0	8,0	9,0	10,0	7,0	7,0
Степень прививки, %		7,6	10,8	12,4	13,9	12,7	9,2	10,7
Индекс набухания геля		9,0	14,5	13,2	12,7	11,6	11,2	15,0
Средний размер частиц каучука, мкм		6,3	6,0	5,8	5,6	5,5	6,3	5,9
Стойкость к растрескиванию, %		54,5	76,2	78,2	81,5	83,6	68,6	75,8
Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м <sup>2</sup>		6,4	7,8	8,3	9,2	8,4	7,3	7,6
Относительное удлинение при разрыве, %		24,3	32,5	37,6	42,5	27,1	39,8	34,2
ПТР (200 °С, 5 кг), г/10 мин		4,5	3,2	2,4	1,5	1,8	5,0	2,6
Условная прочность при разрыве, МПа		18,4	16,8	15,4	14,6	18,9	10,8	16,4