

А. Д. Лифанов

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ПОЛЯРНЫХ КАУЧУКОВ В ПРОЦЕССАХ ПОЛУЧЕНИЯ УДАРОПРОЧНЫХ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ ПЛАСТИКОВ

Ключевые слова: ударопрочный полистирол, привитой сополимер, гель фракция, композиты.

Исследованы особенности образования гомо-полимеров, привитых сополимеров и гель фракции в процессах получения ударопрочного полистирола. Изучены свойства образующихся композитов. Показано, что наилучшим комплексом свойств обладают композиты содержащие 7-9 мас. ч. каучука.

Keywords: shock-resistant polystyrene, graft copolymer, gel fraction, composites.

The formation of homopolymers, graft copolymers, and the gel fraction during polymerization in the course of polymerization of high impact polystyrene based on polar ribbers has been studied. Are studied properties of shock-resistant polystyrene received by co-graft polymerization of styrene on a ribbers. It was shown that composites containing 7-9 weight fractions of ribbers are characterized by the best complex of properties.

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), хлоропеновый (Ваупрене-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.

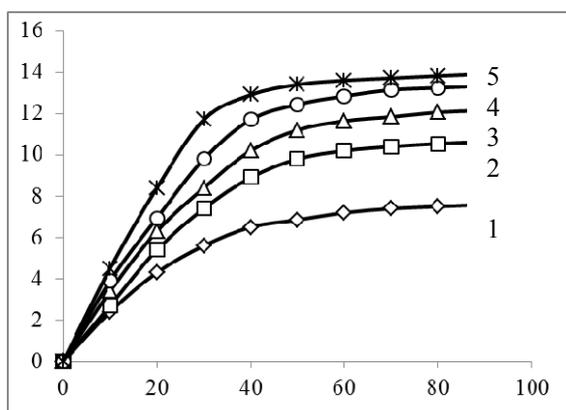


Рис. 1 – Зависимость выхода привитого сополимера от содержания растворенного каучука при разных степенях превращения мономера: 1 – 5% каучука, 2 – 7%, 3 – 8%, 4 – 9%, 5 – 10%

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 H 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 MMA).

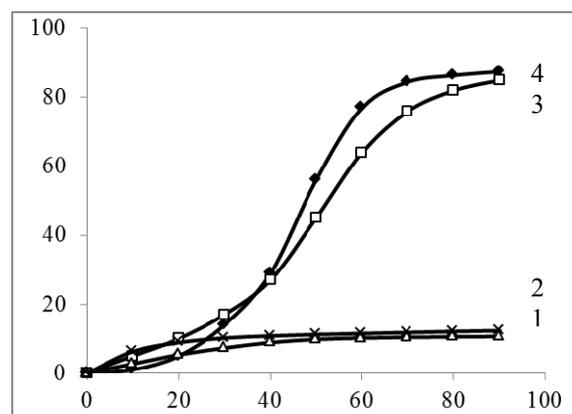


Рис. 2 – Зависимость выхода гомополимера (3,4) и привитого сополимера (1,2) от типа растворенного каучука при разных степенях превращения мономера: 1,3 – Стирол – БНКС-28; 2,4 – Стирол – Ваурепен -112. Содержание каучука 7 % мас.

Подобные закономерности наблюдали Новаков с сотр., в случае исследования процесса привитой сополимеризации стирола и MMA 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 |
| -Ваурене-112 | - | - | - | - | - | - | - |
| пероксид, мас. % | | | | | | | |
| -ПБ | 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 | - |
| 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 ² | 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 |

Литература

1. Matyjaszewski K., Davis T.P. Handbook of Radical Polymerization. – New York: Wiley, 2002. – P.63.
2. Scheirs J., Duance P. Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Copolymers. – New York: Wiley, 2003. – P.91.
3. Chermisinoff R. Handbook of Engineering Polymeric Materials. – New York: Markel Dekker. – 1997. – P.55.
4. Новаков И.А. Особенности образования гомополимеров, привитых сополимеров и гель-фракции в процессах полимеризации мономер-полимерных систем/ И.А. Новаков, Я.С. Выгодский, М.А. Ваниев и др.// Высокомолекулярные соединения. – Серия А. – т. 49. - №8. – 2007. – С.1471-1479.
5. Гальперин В.М. Методы исследования ударо-прочных полистиролов. – Л.: Химия, 1975. – С.76.
6. Анализ полимеризационных пластмасс/ Г.С. Попова, В.П. Будтов, В.М. Рябикова, Г.В. Худобина. – Л.: Химия, 1988. – С.23.
7. Нигматуллина А.И. Оценка совместимости наночастиц органоглины с компонентами динамических термоэластопластов на основе полипропилена и бутадиен-нитрильных каучуков/ А.И. Нигматуллина, С.И. Вольфсон, Н.А. Охотина, С.В. Крылова// Вестник Казан. технол. ун-та, 2009, - №6. – С. 204-207.
8. Архиреев В.П. Силоксановые резины, наполненные слоистыми силикатами/ В.П. Архиреев, М.А. Ибрагимов, М.И. Демидова// Вестник Казан. технол. ун-та, 2010, - №6. – С. 198-203.
9. Лифанов А.Д. Получение ударопрочного полистирола, стойкого к растрескиванию в циклопентане/ А.Д. Лифанов, В.П. Архиреев// Вопросы материаловедения, 2010. - №2(62). – С.58-63.
10. Лифанов А.Д. Полиуретан-стирольные композиты, модифицированные слоистыми силикатами/ А.Д. Лифанов// Каучук и резина, 2012. - №3. – С.41-42.
11. Лифанов А.Д. Использование бентонитов березовского месторождения для модификации ударопрочного полистирола/ А.Д. Лифанов// Вопросы материаловедения, 2012. - №3(71). – С.77-80.